





# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

---

Campus Guanajuato

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**“Polimerización por Apertura de Anillo de la L-Lactida  
Utilizando Compuestos de Bismuto como Catalizadores.  
Estudio Teórico y Experimental de la Etapa Iniciación.”**

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**P R E S E N T A:**

**Q. MARÍA GUADALUPE ORTIZ ALDACO**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. J. OSCAR C. JIMÉNEZ-HALLA**

**CO-DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. J. EDUARDO BAÉZ GARCÍA**

**GUANAJUATO, GTO**

**FECHA: AGOSTO 2017**

# **JURADO ASIGNADO:**

**1) Dr. Juvencio Robles García** **PRESIDENTE**  
Departamento de Farmacia, Universidad de Guanajuato

**2) Dr. Jorge Albino López Jiménez** **SECRETARIO**  
Departamento de Química, Universidad de Guanajuato

**3) Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos** **VOCAL**  
Departamento de Farmacia, Universidad de Guanajuato

**4) Dr. Crispín Silviano Cristóbal Gasga** **SUPLENTE**  
Departamento de Química, Universidad de Guanajuato

Fecha de examen: 4 de agosto del 2017

## DEDICATORIA

*En el camino aprendí,  
que llegar alto no es crecer  
que mirar no siempre es ver  
ni que escuchar es sentir  
ni lamentarse sentir  
ni acostumbrarse, querer...*

*En el camino aprendí,  
que estar solo no es soledad,  
que cobardía no es paz  
ni ser feliz, sonreír  
y que peor que mentir  
es silenciar la verdad.*

**A mis padres:** *Lucila Aldaco Cabrera y Javier Ortiz Rodríguez.*

Porque cada día confiaron y creyeron en mí y en mis expectativas, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos difíciles, y el orgullo que sienten por mí fue lo que me hizo continuar por este camino en donde el esfuerzo y la paciencia son la base para que en un futuro pueda desempeñarme como profesionista.

Gracias por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida, y por ser los principales promotores de mis sueños.

Espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso, sincero e incondicional apoyo.

# AGRADECIMIENTOS

**A mis asesores:** *Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla y Dr. José Eduardo Báez García.*

Por sus conocimientos, orientaciones, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia y su motivación que han sido fundamentales para mi formación profesional. A su manera, han sido capaces de ganarse mi lealtad y admiración, y agradezco por todo su apoyo durante el tiempo que ha durado esta Tesis, así como su amistad.

Al *Dr. Gerardo González García* por su tiempo y dedicación durante las reuniones de comité tutorial.

A las personas que me brindaron su apoyo desde el inicio de la Maestría: *Dra. Esthela Ramos Ramírez, T.S.U. Karina Irazú del Real Ávila, I. Q. Esther Carolina Arriola Pérez.*

**A mis sinodales:** *Dr. Juvencio Robles García, Dr. Jorge Albino López Jiménez, Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos, Dr. Crispín Silviano Cristóbal Gasga.* Por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y por el interés mostrado para mejorarla.

**A mis amigos:**

*Hugo*, gracias por cada palabra de aliento, por la comprensión y paciencia que siempre me tienes, por confiar y creer en mí, y por tu invaluable apoyo. Sólo me queda decirte: Muchas Gracias por Todo.

*Nataly*, porque siempre fuiste un gran apoyo para liberar el estrés, en los mejores momentos estuviste presente, y ahora se ha fortalecido un gran vínculo de amistad que espero perdure para siempre.

*Frank*, porque eres alguien en quién puedo confiar, gracias por escucharme y aconsejarme con franqueza.

*Kevin*, porque la mayor ventaja de tenerte como amigo es que puedo ser yo misma con plena libertad, gracias por aceptarme como soy sin juzgarme, por tu honestidad, y por contagiarme de tu buen humor.

*Chuy*, porque aprendí que la amistad se forja con el paso del tiempo a través de la sinceridad y los buenos momentos vividos, gracias por tu amistad.

*Javier*, porque tu buena actitud es contagiosa, gracias por los momentos compartidos ya que contigo las conversaciones son tan amenas y divertidas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACYT*) por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría, con número de registro *CONACYT: 703306*.

Al Centro de Supercómputo: el clúster “Pipila”, y al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad de Guanajuato (*CONACYT 123732*), porque gracias a su infraestructura fue posible realizar este proyecto.

**Esta Tesis se presentó en los siguientes Congresos y Seminarios:**

- SIMPOSIO XXXVI JACOBO GÓMEZ LARA  
Presentación de Cartel: *"Estudio teórico de la etapa de iniciación de la polimerización de lactonas utilizando derivados de bismuto"*.  
Dentro de la reunión celebrada en la Cd. de Guanajuato, Gto., México, en diciembre del 2015.
  
- XV REUNION MEXICANA DE FISICOQUIMICA TEORICA  
Presentación de Cartel: *"Estudio teórico de la etapa de iniciación de la polimerización de lactonas utilizando derivados de bismuto"*.  
Dentro de la reunión celebrada en la Cd. de Mérida, Yuc. México, en noviembre del 2016.
  
- SIMPOSIO XXXVI JACOBO GÓMEZ LARA  
Presentación Oral: *"Estudio teórico de la etapa de iniciación en la polimerización de la L-lactida empleando tres derivados de bismuto como iniciadores"*.  
Dentro de la reunión celebrada en la Cd. de Guanajuato, Gto., México, en diciembre del 2016.
  
- SIMPOSIO XXXVI JACOBO GÓMEZ LARA  
Presentación Oral: *"Estudio teórico de la etapa de iniciación de la polimerización de lactonas utilizando derivados de bismuto"*.  
Dentro de la reunión celebrada en la Cd. de Guanajuato, Gto., México, en junio del 2017.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b>	9
<b>Abstract</b>	10
<b>Tabla de abreviaturas</b>	11
<b>Capítulo I. Antecedentes</b>	
1.1 Generalidades.	14
1.2 Mecanismos de reacción para la ROP.	19
1.3 Uso de catalizadores que contienen bismuto en la ROP.	25
1.4 Investigación de estudios teóricos de la ROP.	33
Referencias del Capítulo I	49
<b>Capítulo II. Metodología Computacional</b>	
2.1 Ecuación de Schrödinger.	55
2.2 Métodos de cálculo de estructura electrónica.	57
2.2.1 Teoría de los funcionales de la densidad.	61
2.3 Conjuntos base.	70
2.4 Cálculos en fase solvente.	73
2.5 Teoría convencional del estado de transición.	76
2.6 <i>Energy span model</i> .	78
Referencias del Capítulo II	80
<b>Capítulo III. Metodología Experimental</b>	
3.1 Reactivos usados en esta tesis.	85
3.2 ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.	85
3.3 ROP de la D,L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.	86
3.4 ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = 1-octanol).	87
3.5 Mediciones.	88

## **Capítulo IV. Resultados Computacionales**

4.1. Estudio computacional de la ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).	90
4.1.1 Mecanismos de reacción propuestos para la ROP de la L-LA catalizada con citrato de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).	93
4.1.2 Mecanismos de reacción propuestos para la ROP de la L-LA catalizada con subsalicilato de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).	98
4.1.3 Mecanismos de reacción propuestos para la ROP de la L-LA catalizada con acetato de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).	100
4.2. Estudio computacional de la ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = 1-octanol).	103
4.3. Estudio computacional de la ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del disolvente.	106
Conclusiones de la sección de resultados computacionales	107

## **Capítulo V. Resultados Experimentales**

5.1. ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.	110
5.2. ROP de la D,L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.	112
5.3 ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = 1-octanol).	113
Conclusiones de la sección de resultados experimentales	117

Perspectivas de esta Tesis	120
Apéndice I	121
Apéndice II	179



## Resumen

En esta tesis se realizó un estudio computacional del mecanismo de reacción propuesto en la etapa de iniciación de la polimerización de la L-lactida por apertura de anillo con tres compuestos químicos derivados de bismuto: citrato de bismuto, subsalicilato de bismuto y acetato de bismuto. Para lograr tal objetivo, realizamos cálculos DFT a nivel SMD[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)] para predecir las diferencias en reactividad usando cada uno de los catalizadores. El efecto de diferentes solventes, de la temperatura y el uso de un alcohol primario como co-iniciador también fueron tomados en cuenta en los cálculos y discutidos en la Tesis. Primero se realizaron las reacciones con metanol a temperatura ambiente donde se concluyó que el acetato de bismuto es el catalizador más activo, seguido del citrato y finalmente con el subsalicilato se da la reacción más lenta (y con menor conversión). El efecto del solvente es que éstas reacciones prefieren un solvente menos polar para llevarse a cabo más rápidamente. Además, se realizó una corta incursión en el laboratorio a fin de apoyar enteramente la parte computacional. En este caso, se usó 1-octanol y una temperatura de 170°C. Los cálculos mostraron que el acetato de bismuto sigue siendo el catalizador más activo, también se predijo que a éste le seguía el subsalicilato de bismuto pero que éste provocaría una mayor conversión en ausencia del alcohol primario y que el citrato de bismuto tendría una conversión casi nula. Felizmente, se obtuvieron los resultados esperados en el laboratorio no sólo confirmando los estudios computacionales sino complementando la información obtenida por esa vía. Es decir, se probaron las reacciones no sólo con la L-lactida sino también con la mezcla racémica. Los resultados son comparables con los obtenidos en la polimerización de la L-LA (con 1 mmol de catalizador) ya que se obtiene la misma conversión con los dos monómeros. La diferencia significativa es que con el acetato de bismuto y D,L-LA, se obtiene un polímero con  $M_n$  mayor de 7290 Da, entre otros detalles interesantes que se dan a conocer en éste trabajo.

## Abstract

In this work, a computational study of the proposed reaction mechanism for the initiation stage of the ring-opening polymerization of L-lactide using three chemical compounds derived from bismuth: citrate, subsalicylate and acetate of bismuth was done. Therefore, we performed DFT calculations at the SMD[D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d)] level with the aim of predicting the differences in reactivity using each one of these catalysts. The effect of different solvents, the temperature and the use of a primary alcohol as co-initiator were assessed by our calculations and discussed in this Thesis. First, we calculated the reactions using methanol at room temperature and it was concluded that the bismuth acetate is the most active catalyst, followed by citrate and subsalicylate, which gives the slowest reaction (and with less conversion). The effect of the solvent is that these reactions prefer a less polar solvent to be carried out faster. Moreover, a short stay at the laboratory was conducted with the aim of supporting entirely our theoretical study. In this case, we used 1-octanol and a temperature of 170°C. Our calculations showed that the bismuth acetate was still the most active catalyst, then it was also predicted that Bismuth subsalicylate was the second more active but this would yield a larger conversion when using it without the primary alcohol co-initiator and that the bismuth citrate would produce almost no conversion at all. Happily, we obtained the expected results at the lab not only confirming the computational studies but complementing them. For instance, the reactions were tested not only using L-lactide but also the racemic mixture. The results are comparable with those obtained with the polymerization of L-lactide (with 1 mmol of catalyst) as the same conversion is obtained for both monomers. The significant difference is that using bismuth acetate and D,L-LA, a polymer with  $M_n$  than larger 7290 Da is obtained, among other interesting details which can be found in this work.

## TABLA DE ABREVIATURAS

PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PGA	Poliglicolida
PDLLA	Poli(D,L-lactida)
ROP	Polimerización por Apertura de Anillo
FDA	Administración de Alimentos y Drogas de Estados Unidos
LA	Lactida
PDLA	Poli(D-lactida)
PLLA	Poli(L-lactida)
PmesoLA	Poli(meso-lactida)
PLA	Polilactida
PLGA	Poli(D,L-lactida-co-glicolida)
CROP	Polimerización Catiónica por Apertura de Anillo
AROP	Polimerización Aniónica por Apertura de Anillo
CIROP	Polimerización por Apertura de Anillo de Coordinación-Inserción
PEG	Polietilenglicol
TIBA	Triisobutilaluminio
$\epsilon$ -CL	$\epsilon$ -Caprolactona
Bi(OAc) <sub>3</sub>	Acetato de Bismuto(III)
THMP	Trietilenglicol (TEG), 1,1,1-tris(hidroxi-metil)propano
BSS	Subsalicilato de Bismuto(III)
BiHex <sub>3</sub>	Hexanoato de Bismuto (III)
BiME <sub>2</sub>	2-mercaptoetanol de Bismuto
DA	Daltons
Ph <sub>2</sub> BiBr	Difenil bromuro de Bismuto
ZnLac <sub>2</sub>	Lactato de Zinc
BzOH	Alcohol bencílico
M <sub>n</sub>	Peso molecular promedio numeral
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad
TS	Estado de transición

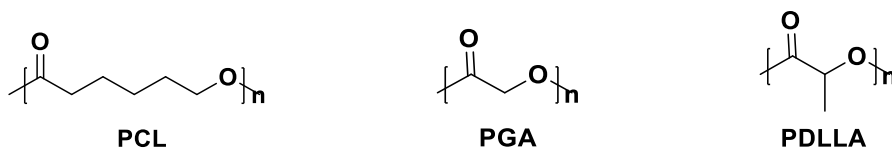
DXO	1,5-dioxepan-2-ona
MM	Mecánica Molecular
SE	Métodos Semiempíricos
BO	Born-Oppenheimer
SCF	Método del Campo Autoconsistente
HF	Hartree-Fock
MP $n$	Teoría Perturbacional Möller-Plesset
GVB	Método Generalizado Enlace Valencia
CI	Interacción de Configuraciones
CC	Teoría de los Cúmulos Acoplados
NDDO	Aproximación del Desprecio del Traslape Diferencial Diatómico
INDO	Aproximación del Desprecio Intermedio del Traslape Diferencial
CINDO	Aproximación del Desprecio Completo del Traslape Diferencial
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximación de la Densidad Local
LSDA	Aproximación de la Densidad de Espín Local
VWN	Vosko, Wilk, Nusair
GL	Gunnarson, Lundqvist
GGA	Aproximación del Gradiente Generalizado
PBE	Perdew, Burke, Erzenhoff
TPSS	Tao, Perdew, Starovorov, Scuseria
STO	Orbitales de Slater
GTO	Orbitales Tipo Gaussiana
PP	PseudoPotenciales
PCM	Modelo del Continuo Polarizable
SMD	Método de Densidad de Solvatación
$\delta E$	<i>Energetic Span</i> (barrera total de energía)
Col	Co-Iniciador

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

## 1.1 Generalidades.

Un polímero es una macromolécula (Molécula Grande). ¿Qué tiene de peculiar esta macromolécula? Pues que está formada por repeticiones de especies químicas llamadas monómeros, unidos por un enlace covalente. Existen polímeros con características biodegradables, entre los cuales se encuentran los poliésteres alifáticos, los más conocidos son: la **poli( $\epsilon$ -caprolactona) ó PCL**, [1] la **poliglicolida ó PGA**, [2] y la **poli(D,L-lactida) ó PDLLA**. [3] (Figura 1) Estos compuestos tienen como unidad repetitiva en su cadena polimérica un metino (CH), un metilo (CH<sub>3</sub>) y un grupo éster (O-C=O). Se han desarrollado con el fin de hacer frente a la futura escasez de recursos naturales y a la creciente contaminación ambiental. Son usados como biomateriales en bolsas, platos, suturas biodegradables y material dental [4] por su biodegradabilidad, ya que el grupo funcional éster es susceptible de romperse ya sea por hidrólisis ácida, básica o enzimática. Además, al degradarse el poliéster en oligómeros, éstos tienden a ser fuente de carbono para microorganismos del tipo hongos y bacterias. [3]

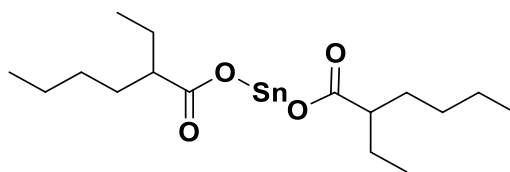


**Figura 1.** Poliésteres alifáticos con características biodegradables.

Estos poliésteres pueden ser sintetizado por una variedad de rutas, como son: policondensación, polimerización enzimática, o **polimerización por apertura de anillo (ROP**, por las siglas en inglés de *Ring-Opening Polimerization*).

La ROP es hoy en día una reacción muy atractiva para la preparación de poliésteres alifáticos, ya que el uso de un complejo metálico como catalizador permite la producción de polímeros de alto peso molecular y reduce el número de reacciones secundarias que pueden ocurrir en la polimerización. Se ha estudiado una amplia gama de metales para la ROP, por ejemplo: magnesio, [5] aluminio, [6-8] zinc, [9] titanio, [10] zirconio, [11] vanadio [12] hierro, [13,14] bismuto, [15] estaño, [16] metales de tierras raras, [17-30] y calcio. [31-33]

La ROP implica que el anillo del que se parte sea susceptible a abrirse por una especie activa que lo ataque nucleofílica o electrofílicamente según sea el caso. Para tal fin es necesario contar con un catalizador, o molécula que favorezca la apertura del anillo; al respecto se sabe que una lactona puede interactuar con ácidos de Lewis (atractor de un par de electrones). [34] Así mismo, uno de los metales más reportado como catalizador para la ROP de lactonas ha sido el **2-etilhexanoato de estaño —Sn(Oct)<sub>2</sub>— (Figura 2)**, [35-37] ya que muestra buena termoestabilidad y es soluble en solventes orgánicos comunes y en monómeros, [38-40] además de su elevada actividad catalítica y la baja tasa de racemización del polímero. Se pueden obtener conversiones del 90% y menos del 1% de racemización, además de proporcionar un polímero con peso molecular alto. Este compuesto fue avalado por la **administración de alimentos y drogas de Estados Unidos (FDA**, por sus siglas en inglés de *Food and Drug Administration*) en la polimerización para obtener poliésteres biodegradables. Pero, dada la toxicidad del estaño, ahora se han buscado alternativas como son el uso de la organocatálisis (aminas, fosfinas y carbenos N-heterocíclicos), [41-43] o ROP enzimática llevada a cabo por catalizadores libres de metales tales como lipasas. [44] Otras alternativas de investigación son: disminuir la toxicidad de los productos debido a la presencia de un catalizador tóxico o el uso de metales menos tóxicos. Algunos estudios de toxicidad [45] han demostrado que los compuestos de bismuto pertenecen a los compuestos de metales pesados menos tóxicos. Por ejemplo, varios ungüentos usados para el vendaje de heridas o el cuidado de la piel contienen altas concentraciones de sales de bismuto (por ejemplo, productos europeos como: Dermatol, Xeroform, y Noviform) además de tabletas contra problemas gastrointestinales cuyo compuesto activo es el subsalicilato de bismuto. [46-51] También se ha reportado que las sales de bismuto son útiles como iniciadores/catalizadores de polimerizaciones por apertura de anillo de lactonas y lactidas. [52-54]



**Figura 2.** Iniciador más empleado en la ROP de la L-lactida: 2-etilhexanoato de estaño.

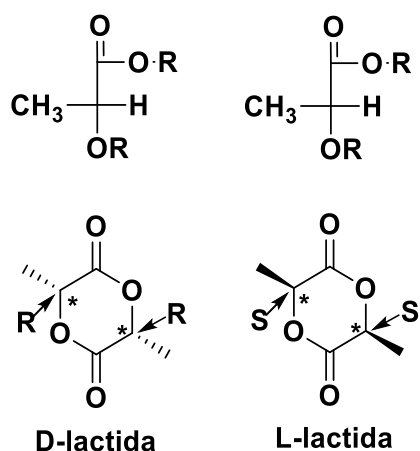
La polilactida, derivada de la lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona), se ha logrado obtener por catálisis orgánica [55] y catálisis coordinante. [56] Ésta última involucra complejos metálicos teniendo como iniciadores ligandos nucleofílicos como son alcóxidos, amidas e hidróxidos. Dentro de estos iniciadores, los alcóxidos metálicos son los más ampliamente utilizados debido a su selectividad, cortos tiempos de reacción (30 min) y bajas temperaturas de reacción (25-50°C), por lo cual son preferentemente usados en polimerizaciones en solución. [57]

La **lactida (LA)** es el dímero cíclico del ácido láctico. Debido a los dos carbonos asimétricos presentes en la molécula de ácido láctico, la lactida existe en tres formas diastereoisómeras diferentes: 1) **R,R-lactida (D-lactida)**, 2) **S,S-lactida (L-lactida)**, 3) la mezcla racémica (*rac*) **R,S-lactida (D,L-lactida)**, y también existe la forma *meso*-lactida. La diferencia entre los compuestos *meso* y la mezcla racémica es que, los compuestos *meso* son ópticamente inactivos por compensación intramolecular, es decir por su configuración, a pesar de tener carbonos asimétricos, y un compuesto racémico es una mezcla 50/50 % de los compuestos (+) y (-) cuyas rotaciones se compensan; de una mezcla racémica pueden separarse los enantiómeros (+) y (-), y de un compuesto *meso*, no es posible. Todas estas moléculas son susceptibles de polimerizarse por ROP. Así se pueden obtener cuatro diferentes polímeros dependiendo del reactivo del que se parta: **poli(D-lactida) (PDLA)**, **poli(L-lactida) (PLLA)**, **poli(D,L-lactida) (PDLLA)** y **poli(meso-lactida) (PmesoLA)**. [58]

Los dos centros quirales que presenta la D,L-lactida se ubican en los dos metinos (CH) del anillo. Gracias a esta característica es posible observar dos enantiómeros. Haciendo una analogía con los  $\alpha$ -aminoácidos, y utilizando una proyección de Fischer con el grupo carbonilo arriba y el OR debajo con respecto al carbono  $\alpha$  (metino, CH), podemos decir que si el metilo (CH<sub>3</sub>) se encuentra a la

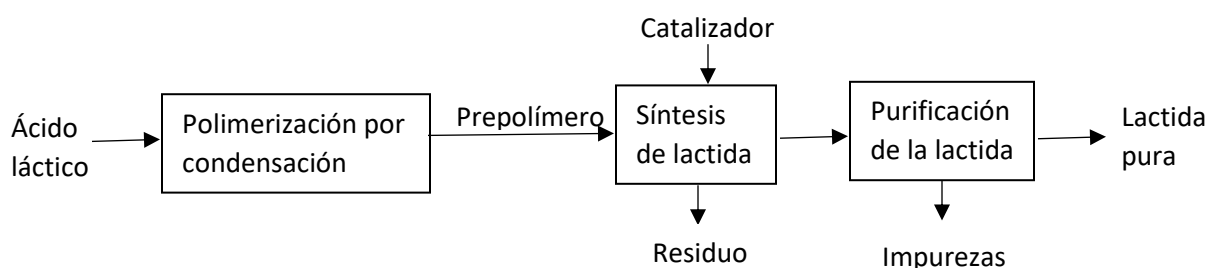


izquierda la molécula se llamará D-lactida y si se encuentra a la derecha se nombrará L-lactida (**Figura 3**). [59]



**Figura 3.** Enantiómeros D-lactida y L-lactida.

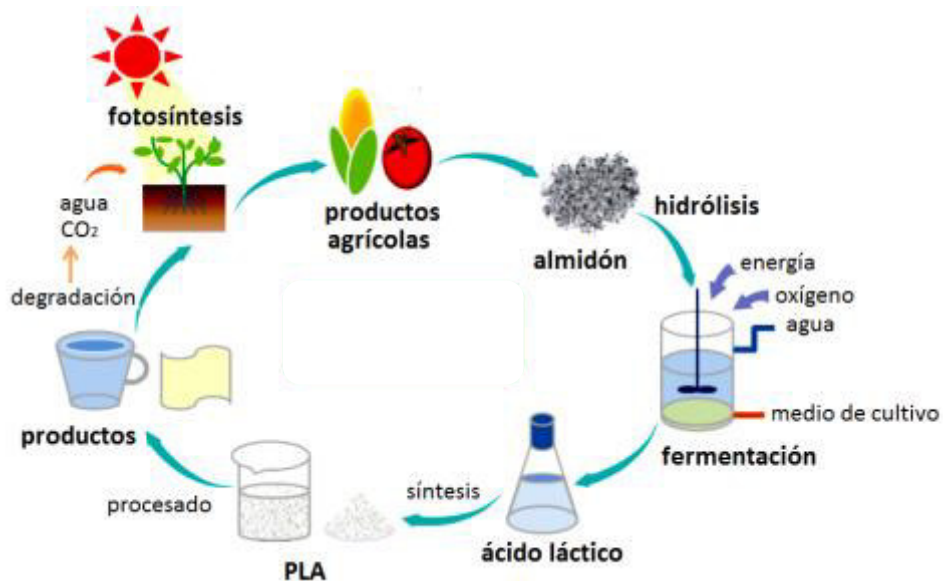
La síntesis de la lactida fue descrita por primera vez en 1845 por Pelouze. [60] Un esquema simplificado de su obtención se muestra en el **Esquema 1**.



**Esquema 1.** Obtención de lactida por despolimerización catalítica de sus oligómeros.

Los poliésteres alifáticos como la **polilactida (PLA)** o los copoliésteres como la **poli(D,L-lactida-co-glicolida) (PLGA)** han sido estudiados extensivamente desde hace más de 30 años debido a su biocompatibilidad y a que sus productos de degradación no son tóxicos. [61] Además, el ácido láctico se obtiene industrialmente mediante fermentación de azúcares obtenidos directamente de productos agrícolas (maíz, caña de azúcar, tapioca). En la **Figura 4** se muestra su ciclo de vida, desde su materia prima hasta los productos obtenidos. Esta Figura

también permite observar que el PLA es un polímero biodegradable; factor que lo convierte en uno de los posibles sustitutos de los actuales plásticos derivados del petróleo.



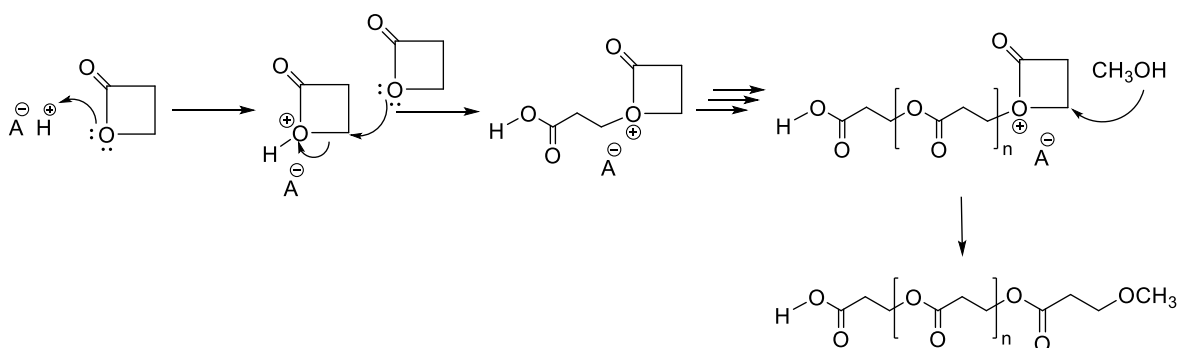
**Figura 4.** Ciclo del ácido láctico en la naturaleza. Figura obtenida del blog “Tecnología de los Plásticos”.

Consecuentemente, la FDA aprobó estos polímeros como biomateriales. Muchas aplicaciones involucran a este polímero en farmacéutica y campos de la biomedicina incluyendo suturas absorbibles, [62] dispositivos de fijación ortopédica [63] y osteosíntesis, [64] sistemas de administración de fármacos, [65-70] y andamios en ingeniería de tejidos. [71,72] Con la ayuda de las propiedades mecánicas y de degradación de la PLA y PLGA se están fabricando excelentes polímeros en dispositivos de aplicación médica. Por ejemplo, la Poli(L-lactida) (PLLA) y poli(D,L-lactida) (PDLLA) tienen buenas propiedades mecánicas. [73]

## 1.2 Mecanismos de reacción para la ROP.

En varias publicaciones se han propuesto mecanismos de reacción para la iniciación de la polimerización por apertura de anillo de lactonas. Estos mecanismos pueden ser subdivididos en catiónicos [74, 75-80], aniónicos [81-85] y de coordinación-inserción (CI). [86-92]

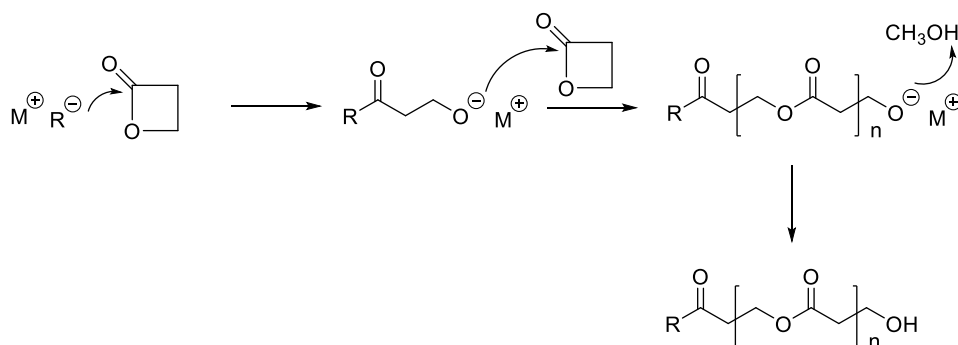
La **polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP)** implica la formación de un intermediario con carga positiva que es atacada posteriormente por una especie monomérica. El ataque resulta en la apertura de anillo de las especies cargadas positivamente a través de un mecanismo  $S_N2$  (**Esquema 2**).



**Esquema 2.** Mecanismo de reacción de la CROP de un éster cíclico.

Este mecanismo proporciona varios polímeros industriales importantes como: poliacetales, copolímeros de 1,3,5-trioxano y oxirano ó 1,3,5-trioxano y 1,3-dioxolano, politetrahydrofuranos, tetrahydrofurano y oxirano, poli(3,3-bis(clorometil)oxetanos), polixilosanos, polímeros de etilendiamina y polifosfatenos. [93, 94] La CROP puede ser iniciada por ácidos de Brønsted (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), [95-97] iones carbenio (R<sup>+</sup> = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, [98] (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>+</sup>, [99] (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup> y CH<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, [93] iones onio (las reacciones típicas son: trialquil oxonio con acetales cíclicos, [93] éteres, [100] sulfidas [101] y aminas [102]) iniciadores covalentes (reactivos alquilantes como bromuro de bencilo, [103] ésteres de ácidos de Brønsted, por ejemplo; ROSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> y ROSO<sub>2</sub>F, [104-106] fotoiniciadores (sales de sulfonio y yodonio [94]).

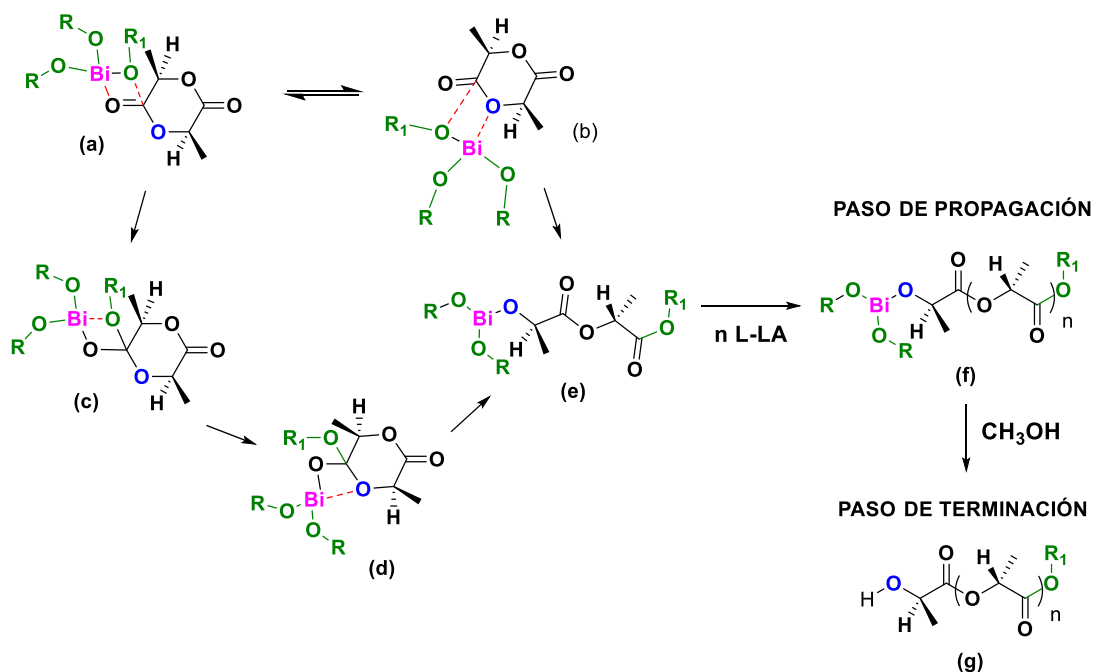
La **polimerización aniónica por apertura de anillo (AROP)** de los monómeros de ésteres cíclicos tiene lugar mediante el ataque nucleofílico de un iniciador cargado negativamente sobre el carbono carbonilo o sobre el átomo de carbono adyacente al oxígeno acilo, dando como resultado un poliéster lineal (**Esquema 3**) [107,108] La especie que se propaga está cargada negativamente y contrabalaceada con un ion positivo.



**Esquema 3.** Mecanismo de reacción de la AROP de un éster cíclico.

Dentro de los iniciadores de la AROP están: anión radical, [109,110] carbanión, [110-112] alcalohato, [113] silanolato, [114,115] carboxilato, [116,117] tiolato, [117] anión lactama, [118] amina, [119] trialcóxido de aluminio. [120,121]

La **polimerización por apertura de anillo de coordinación-inserción (CIROP)** es considerado por Young [122] como el caso intermedio entre los otros dos modos de iniciación, y es el más típico para la ROP de esterres cíclicos por alcóxidos metálicos. El mecanismo de CI implica la inserción de un grupo alcóxido al carbono carbonílico de la lactona, obteniéndose un sustituyente (-OR) insertado en un extremo de la PLLA y en el otro un alcóxido que bajo hidrólisis posterior forma el extremo hidroxílico (**Esquema 4**).

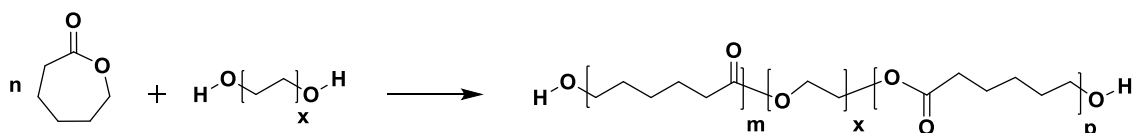


**Esquema 4.** Mecanismo de iniciación por coordinación-inserción para la polimerización de la L-lactida por compuestos químicos derivados del bismuto, donde R=grupo carbonilo, R<sub>1</sub> = grupo alquilo.

Ouhadi (1975 y 1976) propuso la coordinación del monómero sobre el metal con el átomo de oxígeno endocíclico (b). [123,124] Sin embargo, si se toma en cuenta la basicidad relativa, la coordinación sobre el metal se lleva a cabo sobre el oxígeno del carbonilo (a), pero es necesario un reordenamiento para la apertura del anillo (c, d, e). Ésta segunda ruta ha sido reportada por Duda (1991) y Kricheldorf (1994). [125,126] Ambos mecanismos muestran que la iniciación se da por una inserción de un grupo alcóxido con la obtención de una funcionalización en el grupo terminal OR. Esta etapa de la apertura del anillo o etapa de iniciación es la etapa determinante de la reacción. [127] Después sigue la etapa de propagación (f) donde se da el crecimiento de la cadena, seguido de la etapa de terminación (g) que implica la funcionalización de los extremos de la cadena polimérica (por ejemplo, se puede adicionar un exceso de metanol frío para la precipitación del polímero en solución obteniéndose grupos terminales hidroxilo y éster).

El uso de iniciadores (o también llamados *agentes de transferencia*) no sólo se ha limitado a pequeñas moléculas como alcoholes, sino también a

macromoléculas, las cuales presentan un grupo terminal hidroxilo. También llamados *macro-iniciadores*, éstos permiten obtener, según sea el caso, copolímeros bloque (macromolécula con dos o tres secuencias de homopolímeros unidos por un enlace covalente) del tipo AB (*dibloque*) o ABA (*tribloque*). Por ejemplo, Duda en 1994 sintetizó un copolímero tribloque de PCL con **polietilenglicol (PEG)** como macro-iniciador [57] (**Esquema 5**).

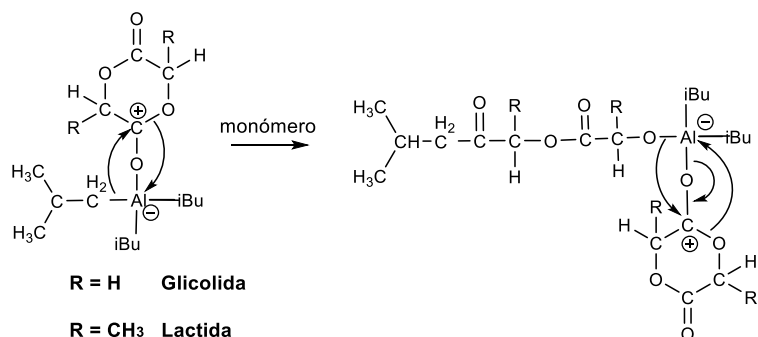


**Esquema 5.** Síntesis del copolímero tribloque PCL-b-PEG-b-PCL.

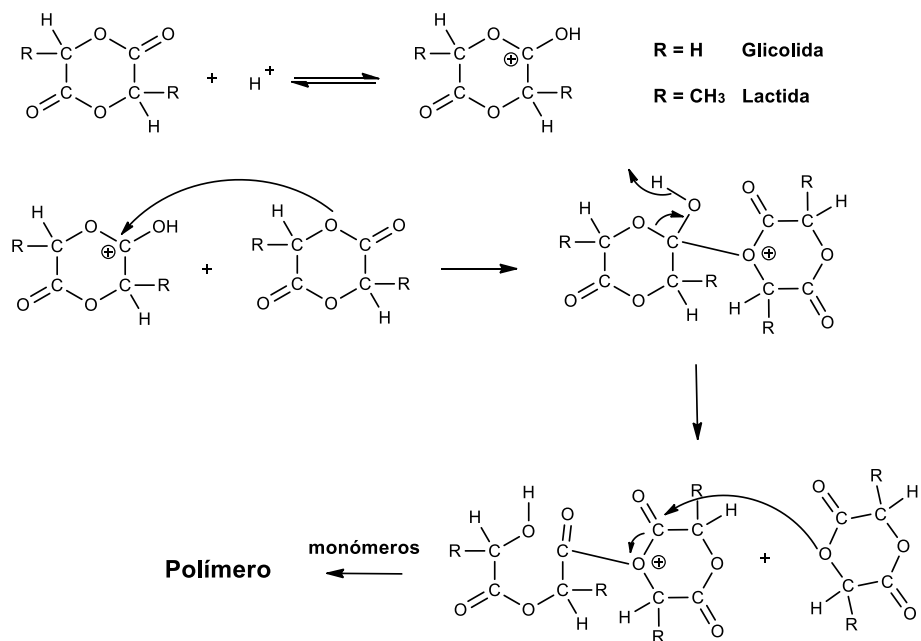
La investigación y la síntesis de polímeros biodegradables y biocompatibles, como las polilactidas, se ha centrado en obtener polímeros cuyos residuos sean de baja toxicidad, y para ello se han desarrollado diferentes metodologías dentro de las cuales se investiga el uso de diferentes catalizadores. Así mismo, se compara la eficacia y propiedades poliméricas que se obtienen con el catalizador  $\text{Sn}(\text{Oct})_3$  que ya ha sido bien reportado para la obtención de homo- o copolimerizaciones con lactonas.

También se han propuesto diferentes esquemas para llevar a cabo la polimerización por apertura de anillo de lactonas. Por ejemplo, el grupo de Kohn F. E. (1983) [128] propuso el uso de aluminio como catalizador, empleando el compuesto **triisobutilaluminio (TIBA)**, en la polimerización de los monómeros D,L-lactida y glicolida, empleando solventes no polares. Primero se da la inserción del monómero en el enlace aluminio-carbono del catalizador, después la formación del complejo monómero-TIBA mediante la coordinación del oxígeno carbonilo del monómero al átomo de aluminio, seguido de la etapa de propagación donde la inserción del monómero se lleva a cabo en el enlace aluminio-oxígeno (**Esquema 6**), esta ruta fue monitoreado por espectroscopia infrarroja. Además del compuesto TIBA, probaron con otro iniciador el  $\text{AlBr}_3$ , este compuesto por sí solo no polimerizó al monómero, la formación del polímero se observó cuando añadieron trazas de

agua, lo cual indicó que el iniciador es el HBr formado a partir de la reacción entre el  $\text{AlBr}_3$  y el agua. Esta reacción, que involucra ácidos protónicos fuertes, puede ser explicada como una reacción de transesterificación del tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , que implica la protonación del oxígeno carbonílico del monómero (**Esquema 7**).

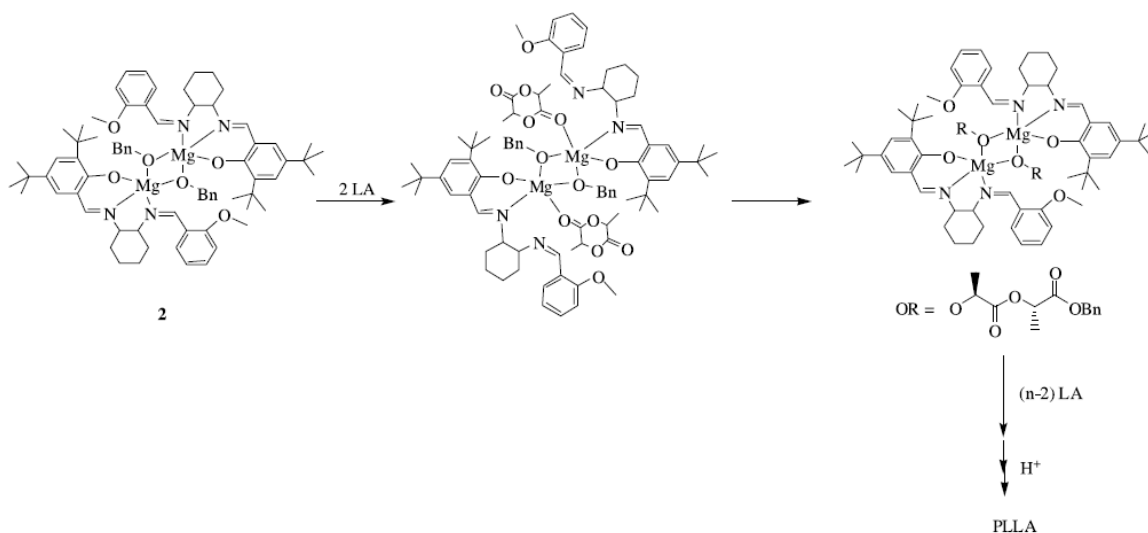


**Esquema 6.** Mecanismo de coordinación-insertión para glicolida ( $\text{R}=\text{H}$ ) y lactida ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) catalizado con TIBA.



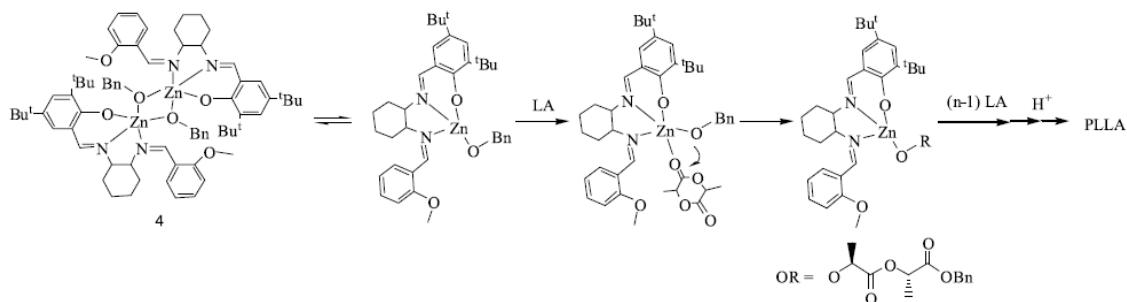
**Esquema 7.** Posible reacción para la polimerización por apertura de anillo de glicolida ( $\text{R}=\text{H}$ ) o lactida ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) iniciado con ácidos protónicos fuertes.

También se han realizado estudios cinéticos de la polimerización por apertura de anillo de algunos monómeros. Por ejemplo, monómeros como la L-lactida y *rac*-lactida se emplearon en un estudio cinético, en donde se comparó la reactividad de especies salen de magnesio y zinc: SalenMe-H (**1**), [(SalenMe)Mg(OBn)]<sub>2</sub> (**2**), (SalenMe)ZnEt (**3**), [(SalenMe)Zn(OBn)]<sub>2</sub> (**4**). [129] Los resultados experimentales indicaron que las especies **2** y **4** son eficientes catalizadores de la polimerización de estos monómeros. Con el compuesto **2** obtuvieron una conversión del 98% en 45 minutos a temperatura ambiente, con una relación  $[M]_0/[I]_0 = 50$ . Con **4** se obtuvo una conversión superior al 90% en un tiempo de 3.5 h a una temperatura de 60°C empleando la misma relación  $[M]_0/[I]_0 = 50$ . Los resultados cinéticos muestran una reacción de segundo orden cuando se emplean como iniciadores los complejos **2** y **4**. Los estudios espectroscópicos y cinéticos de estos complejos (**2** y **4**) muestran que las estructuras intermedias del mecanismo de polimerización son diferentes, es decir, con el complejo **2** este intermedio tal vez existe como un dímero como se muestra en el **Esquema 8**. En el caso de la polimerización con el complejo **4**, el intermedio formado es un monómero (**Esquema 9**). [130]



**Esquema 8.** Mecanismo propuesto para la polimerización por apertura de anillo de la L-lactida usando como catalizador el complejo **2**.





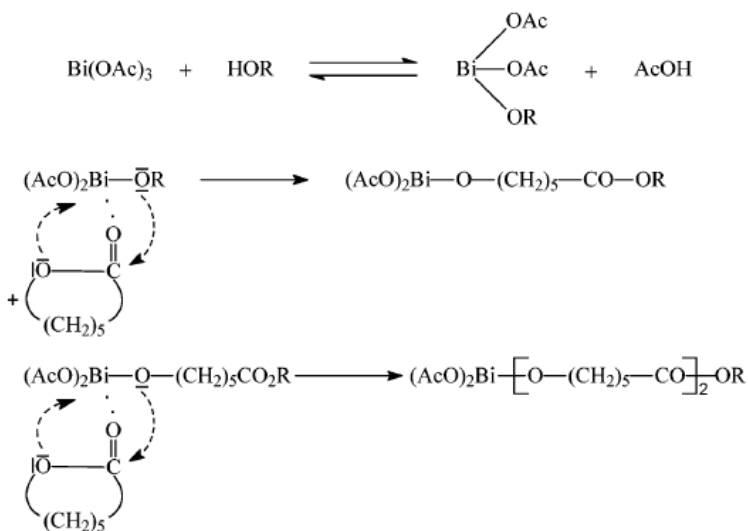
**Esquema 9.** Mecanismo propuesto para la polimerización por apertura de anillo de la L-lactida usando como catalizador el complejo **4**.

### 1.3 Uso de catalizadores que contienen bismuto en la ROP.

Como ya se mencionó, los nuevos catalizadores reportados en artículos recientes para la ROP de esteres cíclicos, que ha desplazado al  $\text{Sn}(\text{Oct})_3$ , han sido derivados de bismuto. A continuación, presentamos algunos ejemplos que ya han sido reportados en la literatura.

En un contexto experimental, se realizó el estudio de la polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL), empleando como catalizador el **acetato de bismuto(III)**  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ . Se probaron tres alcoholes como iniciadores para la ROP de dicho monómero, siendo estos: el **triethylenglicol (TEG)**, **1,1,1-tris(hidroxi-metil)propano (THMP)**, y el pentaeritritol. La incorporación cuantitativa de estos iniciadores se siguió por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , comprobándose la obtención de polilactonas que tienen dos, tres o cuatro grupos OH terminales. Además, se empleó la espectroscopia de masas MALDI-TOF que sugiere a primera vista amplias distribuciones de pesos moleculares, pero se encontraron polidispersidades ( $\overline{DP}$ ) relativamente bajas (1,4-1,5) para los tres casos, es decir, con cada iniciador. En aquel trabajo se hace mención de las ventajas que implica el uso de carboxilatos de bismuto(III), como son: baja toxicidad, baja actividad de trans-esterificación, y la no racemización cuando el monómero se polimeriza por arriba de los  $180^\circ\text{C}$ . De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que el  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  es un catalizador

útil para la ROP de la  $\epsilon$ -CL en combinación con los iniciadores propuestos, dadas las exitosas polimerizaciones que se obtuvieron y la baja toxicidad de los polímeros resultantes que indican que este derivado de bismuto es interesante y útil para la obtención de polímeros biodegradables diseñados para ser aplicados en la industria farmacéutica (**Esquema 10**). [130]



**Esquema 10.** Representación de la polimerización por apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona, en presencia del catalizador  $\text{Bi(OAc)}_3$ , donde HOR indica cada uno de los iniciadores propuestos.

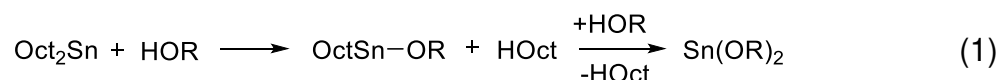
Otro ejemplo del uso del acetato de bismuto(III) como iniciador, también propuesto por Kricheldorf y colaboradores, [131] es en la polimerización de la L-lactida. Ellos reportaron la síntesis de polilactidas telequéricas y en forma de estrella que pueden ser de interés como bloques de construcción de arquitecturas más complejas tales como copolímeros tribloque A-B-A, copolímeros multibloque y redes. Los experimentos fueron diseñados en el supuesto de que el mecanismo de polimerización obedece al propuesto en el **Esquema 10**. Para llevar a cabo dicha reacción, se emplearon los mismos iniciadores que en el caso de la polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona. Con el TEG se obtuvieron polímeros telequéricos con dos grupos terminales CH-OH. Con el THMP los polímeros generados tenían forma de

una estrella de tres brazos con tres grupos terminales CH-OH. Análogamente, con el coiniador pentaeritritol se obtuvieron polilactidas en forma de estrella tetrafuncional. Las longitudes de la cadena se variaron a través de la relación monómero/iniciador. Además, se graficaron las curvas en función del tiempo de conversión, las cuales indicaron que el  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  es ligeramente menos reactivo como catalizador que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . Sin embargo, y como ya se mencionó, el acetato de bismuto (o en general, los derivados de bismuto,  $\text{Bi}^{3+}$ ) tienen menos toxicidad como se documenta en la literatura. Los resultados demuestran que el  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  es un eficiente catalizador para la obtención de polilactidas di, tri y tetrafuncionales. Dicha funcionalidad puede ser variada dependiendo de la naturaleza del iniciador (alcohol). Mediante la caracterización por espectroscopia de RMN y MALDI-TOF se observó la ausencia de oligolactidas cíclicas y de racemización, lo cual indica un curso bastante limpio de estas polimerizaciones.

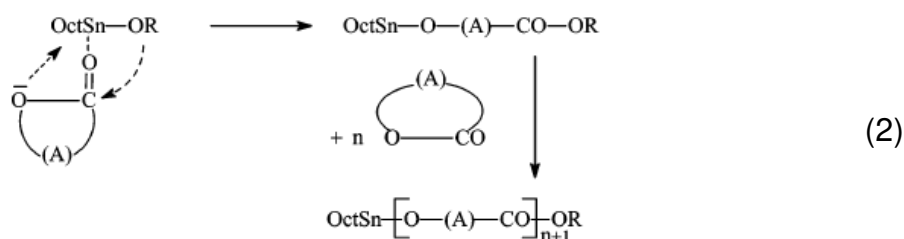
El hecho de comparar al ya bien reportado  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  con compuestos derivados de bismuto(III) ha tenido gran auge dado que estos compuestos están dando buenos resultados en cuanto a las polimerizaciones de lactonas. Kricheldorf y colaboradores también propusieron el uso de otro derivado de bismuto como lo es el **subsalicilato de bismuto(III) (BSS)** [132] para la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona y glicolida en presencia del iniciador TEG. Este diol fue seleccionado porque sus señales de RMN de  $^1\text{H}$  no se solapan con las de las unidades monoméricas de manera que su incorporación puede ser fácilmente detectada y cuantificada, y porque es útil para la obtención de alta polidispersidad en bloques biocompatibles. La relación monómero/iniciador fue seleccionada para preparar copoliésteres bifuncionales que puedan servir como segmentos blandos amorfos en copolímeros tribloque A-B-A y multibloque. Los copoliésteres resultantes fueron analizados por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Las curvas de conversión y los espectros MALDI-TOF de homopolimerizaciones sugieren que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  es el catalizador de transesterificación más eficiente.

El mecanismo de polimerización que se sigue para llevar a cabo estas reacciones es el que ya había sido propuesto por dos grupos de investigación para  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  [133,134] y todos los resultados y consideraciones teóricas sugieren que

los carboxilatos de bismuto involucran el mismo mecanismo. Este mecanismo consiste en una activación del catalizador por una reacción de intercambio reversible del iniciador (alcohol) Ec. (1) resultando grupos alcóxido que son las especies activas.



Las etapas de crecimiento de la cadena formuladas en la Ec. (2) representan el mecanismo de coordinación-insertión normal. Como se ha demostrado para varios alcóxidos metálicos, [135] más de una cadena puede crecer a partir de una molécula iniciadora, con la condición de que el iniciador contenga más de un grupo alcóxido.



El BiSS es un catalizador útil para llevar a cabo copolimerizaciones de monómeros como la  $\epsilon$ -CL y la GA. Como ya se mencionó, este compuesto es menos reactivo que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  de modo que se necesitan tiempos de reacción más largos o temperaturas más altas para lograr conversiones cuantitativas. Sin embargo, el uso del BiSS como catalizador tiene dos ventajas importantes. En primer lugar, las secuencias del copolímero son menos bloqueadas y dependiendo del tiempo y la temperatura pueden contener un exceso de díadas alternadas. Tales secuencias son favorables para una morfología homogénea amorfa y para velocidades bastante uniformes de degradación hidrolítica. En segundo lugar, al igual que el  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ , el BiSS es mucho menos tóxico que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .

Kricheldorf y colaboradores han dedicado sus estudios a comparar la reactividad del  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  frente a diferentes derivados de bismuto. Además de los

estudios realizados con el  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$  y  $\text{BiSS}$ , también emplearon el **hexanoato de bismuto (III) ( $\text{BiHex}_3$ )** para catalizar la reacción de copolimerización de la  $\epsilon$ -CL y la L-lactida, empleando el mismo iniciador que en los casos anteriores (TEG) [15]. Este estudio se llevó a cabo de manera similar que lo descrito anteriormente. El  $\text{BiHex}_3$  también resulto ser menos eficiente que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como iniciador de la transesterificación. Sin embargo, una ventaja de este catalizador es que las velocidades de degradación hidrolítica son más uniformes debido a una morfología amorfa y homogénea del copolimero resultante en comparación con la morfología generada con el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . [15]

Otro compuesto empleado por este grupo fue el **2-mercaptoetanol de bismuto ( $\text{BiME}_2$ )** para catalizar a la  $\epsilon$ -CL con el CoI TEG. Este alcohol se incorpora completamente en la cadena de la poli( $\epsilon$ -CL), obteniéndose polilactonas telequéllicas con dos grupos terminales OH. La conclusión a la que se llegó con el uso del  $\text{BiME}_2$  es que no es ciertamente un catalizador ideal para llevar a cabo la polimerización, pero pudiera ser un catalizador ideal para la obtención de polilactonas teléquellicas. [136]

Un año más tarde y con los resultados previamente obtenidos con los derivados de bismuto propuestos:  $\text{BiSS}$  y  $\text{BiHex}_3$ , sin olvidar al  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , este grupo de investigación se dio a la tarea de llevar a cabo la reacción de copolimerización por ROP con los monómeros que ya venían estudiando de GA y L-lactida. Esto se llevó a cabo de manera similar a los trabajos anteriores, con lo que concluyeron, que estos compuestos de bismuto son buenos iniciadores para la copolimerización de la GA y la L-lactida. Las velocidades de incorporación del monómero son algo inferiores en comparación con el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , pero las secuencias de monómeros resultantes están más cerca de la aleatoriedad cuando se emplea el  $\text{BiHex}_3$ . [45]

En general los estudios anteriores muestran que las sales de bismuto son útiles para llevar a cabo homo- y copolimerizaciones de lactonas. Sin embargo, también se observó que no tienen el potencial para producir pesos moleculares altos, por ejemplo, valores de  $M_n$  por arriba de 50 000 **Daltons (Da)**. Por lo tanto, optaron por otro compuesto de bismuto, el **difenil bromuro de bismuto ( $\text{Ph}_2\text{BiBr}$ )** para polimerizar a la  $\epsilon$ -CL. Con el uso de este catalizador se esperó lograr dicho fin:

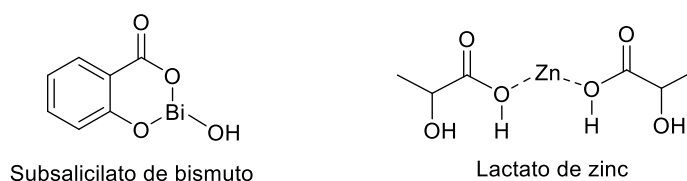
obtener pesos moleculares más altos y un mejor control del crecimiento de la cadena a partir de la relación monómero/iniciador. Hicieron uso del mismo alcohol, el TEG. Las conclusiones sobre el uso de este nuevo compuesto, sobre una reacción que ya venían estudiando, indican que este derivado de bismuto es un interesante y útil iniciador para la ROP de la  $\epsilon$ -CL. Es fácil de sintetizar, estable durante su almacenamiento, y genera polímeros de alto peso molecular arriba de los 8 000 Da. La adición de un alcohol o diol también permite un buen control tanto del grado de polimerización como de la estructura de los grupos terminales, de manera que se pueden sintetizar poliésteres telequéricos que tienen dos grupos terminales OH. [45]

El uso del BiSS como catalizador también ha sido reportado por Duda y colaboradores. [136] El objetivo de este trabajo fue sintetizar la PGLA a partir de sus monómeros precursores, D,L-Lactida y glicolida. La obtención de dicho polímero se llevó a cabo por copolimerización por apertura de anillo usando tres diferentes catalizadores:  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , **lactato de zinc ( $\text{ZnLac}_2$ )** y BiSS (**Figura 5**). Estos catalizadores se eligieron de acuerdo con un estudio previo sobre catalizadores tóxicos o poco tóxicos que son suficientemente eficientes para proporcionar tiempos de polimerización cortos, cadenas de microestructura adecuadas y propiedades similares a las de los materiales PLGA comerciales. El Col empleado fue el **alcohol bencílico ( $\text{BzOH}$ )**.

Estos catalizadores reaccionan de manera similar al ya conocido  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , el cual, en presencia de un alcohol, reacciona con el hidroxilo produciendo un alcóxido quien inicia la ROP en el mecanismo de coordinación-inserción. [137-139] Sin embargo algunos autores informaron que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  usualmente contiene cantidades bastante grandes de ácido etilhexanoico como impureza dando lugar a la presencia de cadenas libres con ácido carboxílico y grupos terminales octoato de lactilo esterificados. [140,141] La ventaja que tiene el  $\text{ZnLac}_2$  es que es menos tóxico, aunque menos eficiente que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . El  $\text{ZnLac}_2$  sigue el mismo mecanismo de ROP coordinación-inserción que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . [142] En el caso del

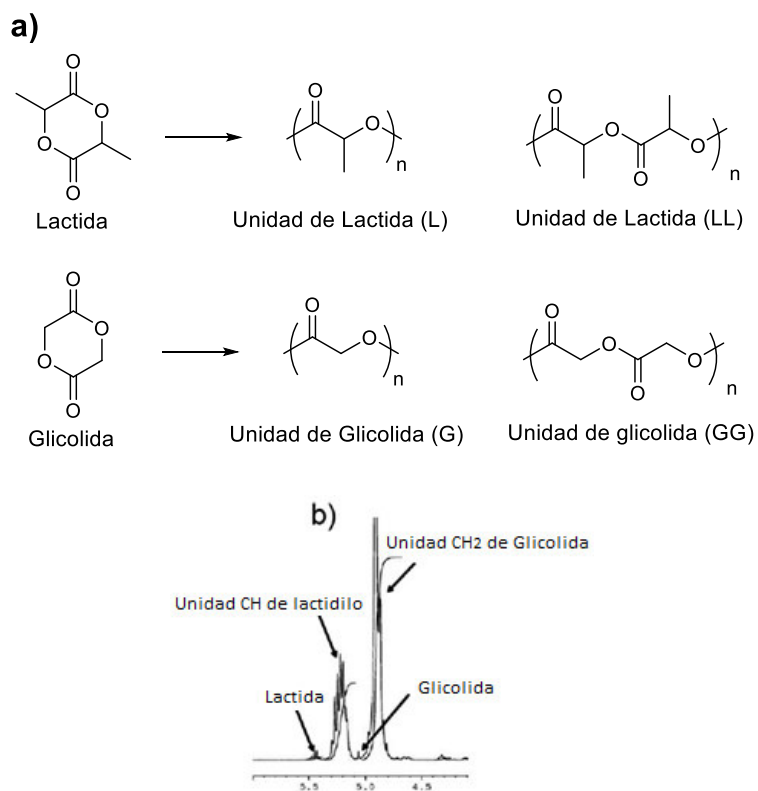
BiSS, se ha reportado que es menos reactivo, pero produce menos transesterificación que el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . [143,144]

El estudio de copoliésteres como la PGLA y la PLA ha tenido gran auge debido a que pueden ser modificados o controlados por diferentes parámetros intrínsecos como son el peso molecular, la composición química, la microestructura, la estereoregularidad, el grado de cristalinidad y la naturaleza de los grupos terminales, entre otros. [145-149]



**Figura 5.** Catalizadores: lactato de zinc y subsalicilato de bismuto.

Diferentes métodos analíticos como el uso de la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y las curvas de conversión permitieron probar el carácter controlado de la ROP. El  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  es un catalizador eficiente que permite el control de los parámetros macromoleculares, pero se requiere una purificación cuidadosa de la PGLA si se usa en dispositivos biomédicos. Con el  $\text{ZnLac}_2$  se observa una ROP más lenta con transesterificaciones significativas. En el caso del BiSS, demostró ser un eficiente catalizador en la ROP que proporciona un tiempo de copolimerización aceptable, y una copolimerización controlada arriba del 95% con menos transesterificación. Por consiguiente, las longitudes de la secuencia lactilo y glicolilo (**Figura 6**) son más cortas en la PLGA, empleando catalizadores de Zn, y las secuencias de unidades monoméricas son más aleatorias cuando se usa BiSS en vez de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .



**Figura 6.** a) Tipos de unidades en PLGA. b) Espectro RMN  $^1\text{H}$  (HFIP/ $\text{CDCl}_3$ ) del crudo de la PLGA.

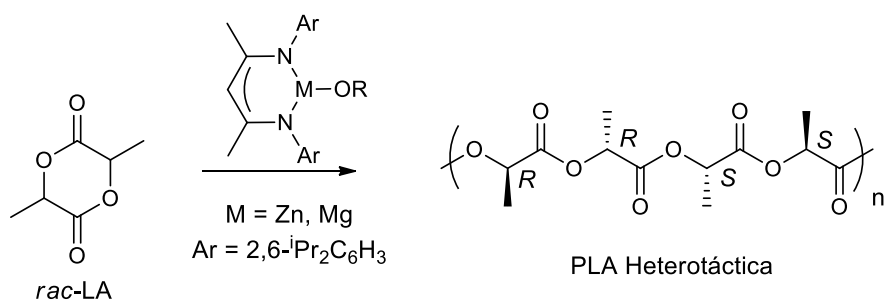
La conversión de la ROP fue de hasta un 85% de la conversión global en el caso del  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  y  $\text{Zn}(\text{Lac})_2$ , y con el BiSS se tuvo una conversión arriba del 95%. Por lo tanto, el BiSS demostró ser un catalizador eficiente que proporciona una concentración de especies activas casi permanente, un buen acuerdo del **peso molecular promedio numeral ( $M_n$ )** teórico con el experimental, y conduce a una distribución monomodal. En cuanto a la degradación hidrolítica de la PGLA catalizada con BiSS, se encontró que esta se degrada más lento que cuando se utiliza el  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalizador.



## 1.4 Estudios teóricos de la ROP previos a esta tesis.

Han sido pocos los trabajos teóricos o computacionales que se han reportado acerca de la ROP de lactonas, y los catalizadores que se ven involucrados en esta reacción. A continuación, se hace mención de publicaciones en donde se ven involucrados cálculos teóricos.

Un análisis computacional de la polimerización por apertura de anillo en el cual se usó como monómero a la *rac*-lactida, y como iniciador el complejo (BDI)M(OR) donde BDI= $\beta$ -dicetiminato [ $HC\{CMeN - 2,6 - iPr_2C_6H_3\}_2$ ] M=Mg ha sido investigado a partir de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), empleando el funcional híbrido B3LYP y tres diferentes conjuntos base: 6-31G(3d) para el átomo de Mg, 6-31G(d) para el esqueleto del ligando y para el monómero, y el conjunto base STO-3G para los sustituyentes voluminosos 2,6-diisopropilfenil. [150] Chisholm y colaboradores encontraron que los sistemas de Mg y Zn producen PLA heterotáctica mediante la incorporación de los dos enantiómeros monoméricos, ya que exhiben alta actividad y buen control para la conversión de *rac*-lactida a polilactida heterotáctica. (**Esquema 11**)



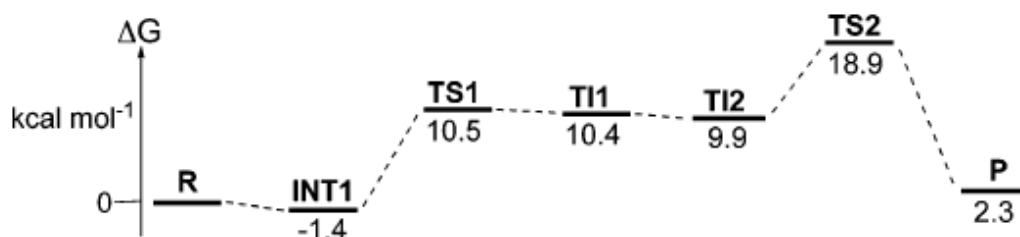
**Esquema 11.** Reacción de la *rac*-lactida empleando como iniciadores complejos que involucran al Zn y Mg para la obtención de la PLA heterotáctica.

Por lo tanto, en disolventes como el THF, los iniciadores (BDI)MgOR muestran alta heteroselectividad, mientras que en tolueno o  $CH_2Cl_2$  las especies de propagación binuclear generan material atáctico. [151]

Otro estudio donde también se empleó la DFT, fue el de la ROP de la *rac*-lactida catalizada con un el complejo  $\beta$ -dicetiminato de magnesio [ $HC\{CMeN - 2,6 -$

$iPr_2C_2H_6\}_2]Mg(OMe)(THF)$  (BDI(Mg)OR), los cálculos se hicieron empleando el funcional B3LYP y los conjuntos bases: 6-3111G(3d) para el átomo de magnesio, 6-31G(d) para el esqueleto de los ligandos y el monómero, y STO-3G para los sustituyentes 2,6-diisopropilfenilo. Este estudio se realizó con el fin de tener una mejor comprensión de las complejidades asociadas con la ROP mediada por un alcóxido metálico, ya que, a pesar de los avances que se han dado en el estudio de esta reacción, se sabe muy poco del origen del estereocontrol de estas especies.

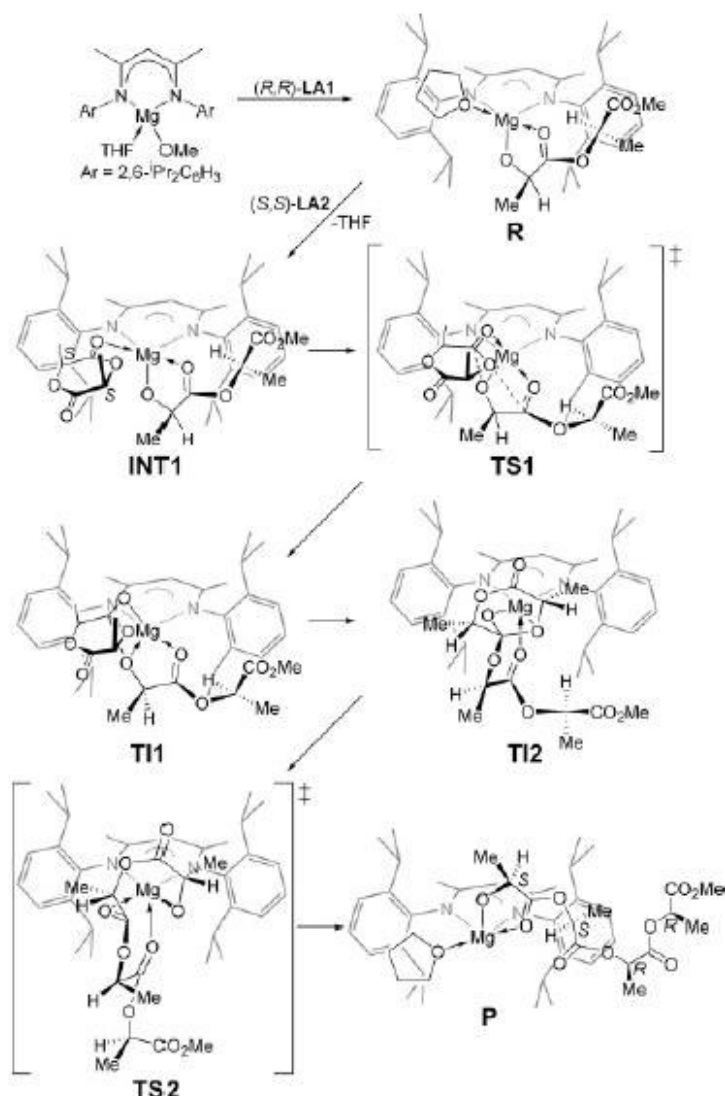
Lo que se propone en este trabajo es un perfil de energía para la polimerización de la LA (**Figura 8**) que contiene las especies claves propuestas en el mecanismo de coordinación-insertión (**Esquema 12**).



**Figura 8.** Perfil de energía en Kcal/mol, de la polimerización de la *rac*-lactida catalizada con el complejo (BDI)Mg(OR).

Las correcciones electrónicas y térmicas de la energía libre y la caracterización del estado de transición fueron obtenidas mediante el cálculo de las frecuencias de vibración armónicas. Los valores calculados de la energía libre de Gibbs para las especies clave se resumen en la **Figura 8**.

Estos cálculos también contienen correcciones de punto cero a la energía total. Las correcciones de solvatación por un método continuo fueron estimadas usando el método IEFPCM.



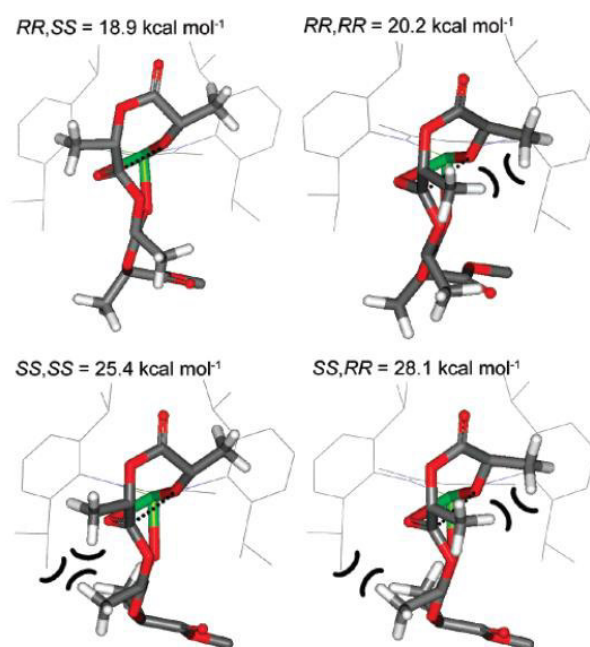
**Esquema 12.** Mecanismo propuesto en la ROP de la *rac*-lactida catalizada con  $(\text{BDI})\text{Mg}(\text{OR})$ .

Lo que se plantea en el esquema anterior es la adición de dos unidades sucesivas de LA al complejo  $\beta$ -dicetiminato soportado en Mg. La coordenada de reacción representada en la **Figura 8** y el **Esquema 12** trata sobre la inserción de un monómero (S,S) en una unidad (R,R)-LA previamente abierta a 298K. La polimerización procede, entonces, a través dos **estados de transición (TS)**. El primer estado de transición **TS1** involucra un ataque nucleofílico del alcóxido de magnesio al  $\text{C}_{\text{carbonilo}}$  de **LA2** ( $\text{O}-\text{C}$  1.737 Å) con una interacción recíproca más débil (2.745 Å) entre el  $\text{O}_{\text{acilo}}$  de **LA2** y el  $\text{C}_{\text{carbonilo}}$  del ligando lactato de **LA1**, lo cual ayuda

a determinar la alineación de **LA2** con respecto al fragmento abierto **LA1** (**Figura 9**). Este estado de transición tiene características de una reacción de cicloreversión [2+2] concertada.

El disolvente juega un papel importante en estos cálculos, sirviendo para equilibrar entrópicamente al sistema **R** + **LA2** generando **TS2** + THF (es decir, dos moléculas se convierten en otras dos moléculas). Si el THF es omitido de los cálculos, la entropía se vería disparada haciendo que la barrera de energía aumente a 26,8 Kcal mol<sup>-1</sup>. Dado que la barrera de energía total involucra al **TS2** (20.3 Kcal mol<sup>-1</sup>), este paso es considerado la etapa determinante de la ROP.

Para el caso de **TS2**, se propusieron 4 modos de ensamble (**Figura 9**) para explicar la naturaleza del polímero heterotáctico, el cual se genera entre una vía que alterna entre el modo *RR,SS* y su enantiomero, es decir, la adición de un monómero (*R,R*) a la cara opuesta lactato-*S*. Entonces, el modo de ensamble que resultó más bajo en energía fue el *RR,SS* con un  $\Delta G$  de 1,3 Kcal mol<sup>-1</sup>. Este valor corresponde a la probabilidad de encadenamiento racémico,  $P_r$ , de 0.90. El modo de ensamble menos favorable con un  $\Delta G$  de 9,2 Kcal mol<sup>-1</sup> fue *SS,RR*.

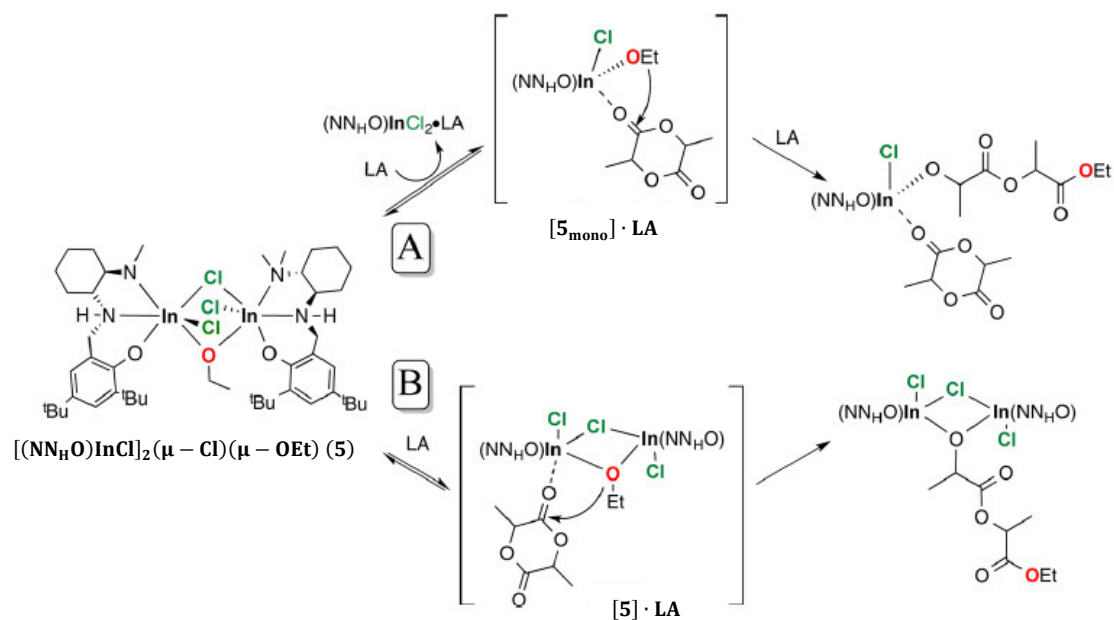


**Figura 9.** Geometrías calculadas y energías libres (relativas a **R=0**) para **TS2**. Se destacan las áreas de congestión estérica (Los átomos de H son omitidos excepto para los grupos metilo de **LA1** y **LA2**: gris=C, rojo=O, verde=Mg).

De acuerdo a las geometrías que presentan los cuatro modos de ensamble, estas revelan que el más favorable es el *RR,SS*, ya que este isómero proviene principalmente de la minimización de interacciones estéricas entre los grupos metilo de **LA1** y **LA2** y los sustituyentes arilo voluminosos, posiblemente reforzados por una interacción electrónica atractiva entre una unidad metilo C-H y el sistema  $\pi$  de uno de los sustituyentes arilo.

Otro estudio DFT (con el funcional B3PW91) de la polimerización de la lactida fue el que publicaron Fang Jian y colaboradores, [152] en donde proponen un catalizador dinuclear de Indio soportado en un ligando quirál diamino fenoxi [(NNHO)-InCl]<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)( $\mu$ -OEt) (**5**). La naturaleza de este catalizador fue previamente investigada y demostró ser dinuclear debido al alto costo energético de disociación.

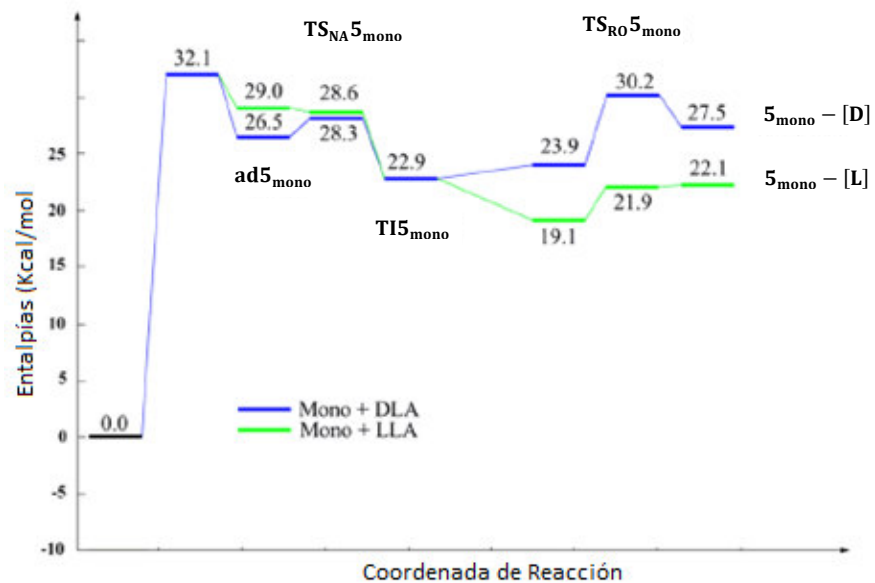
Se propusieron dos mecanismos para la ROP de la lactida catalizada con **5** (**Esquema 13**). El primero mecanismo involucra la disociación del complejo dinuclear para producir la especie mononuclear activa [(NNHO)In(Cl)(OEt)] (**5<sub>mono</sub>**) y el complejo inactivo (NNHO)InCl<sub>2</sub> (**Esquema 13A**). En el segundo mecanismo se propone que el complejo binuclear catalice a la lactida directamente (**Esquema 13B**). Los cálculos se realizaron en fase gas, y en fase solvente a partir de un modelo continuo (se usó el disolvente diclorometano, el cual fue el mismo que se empleó experimentalmente).



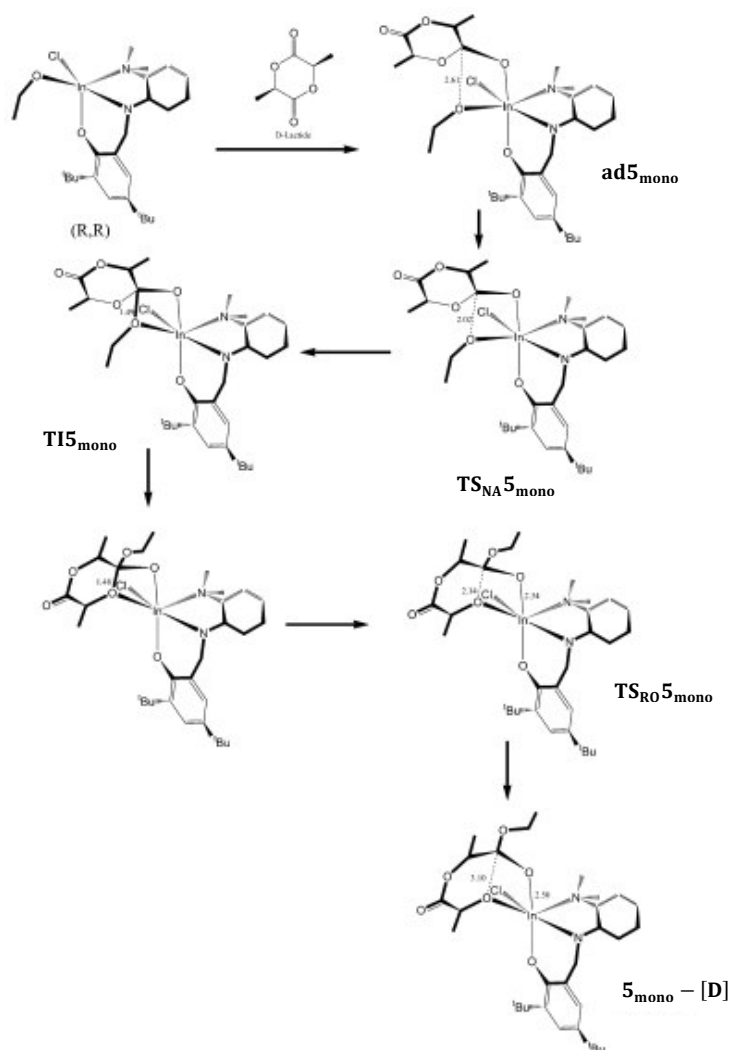
**Esquema 13.** Dos posible rutas para la ROP de la lactida catalizada por el complejo de indio:  $[(\text{NNHO})\text{InCl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OEt})]$  (**5**).

Se emplearon ambos catalizadores: el mononuclear (**5<sub>mono</sub>**) y binuclear (**5**) para la polimerización de la D- y L-lactida.

En el perfil de energía calculado con la especie **5<sub>mono</sub>** (Figura 10) se parte de la disociación del catalizador binuclear, resultando ser una reacción endotérmica con una barrera de energía de  $32.1 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Este perfil de energía sigue el mecanismo propuesto en el **Esquema 14**. Los mecanismos de reacción con cada uno de los catalizadores son similares (se muestra el mecanismo y el perfil de reacción con **5** en el **Esquema 15** y en la **Figura 11**, respectivamente). Sin embargo, una diferencia significativa es que la reacción con **5<sub>mono</sub>** es fuertemente endotérmica con una energía de  $27.5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , lo cual se debe principalmente al costo energético de la disociación de **5** para producir **5<sub>mono</sub>**. Este resultado se correlaciona con los resultados experimentales que muestran que este complejo de indio es binuclear en solución. [153] Además, los resultados experimentales muestran que, aunque el catalizador mononuclear es reactivo, en todos los casos el producto termodinámico de las reacciones es binuclear.



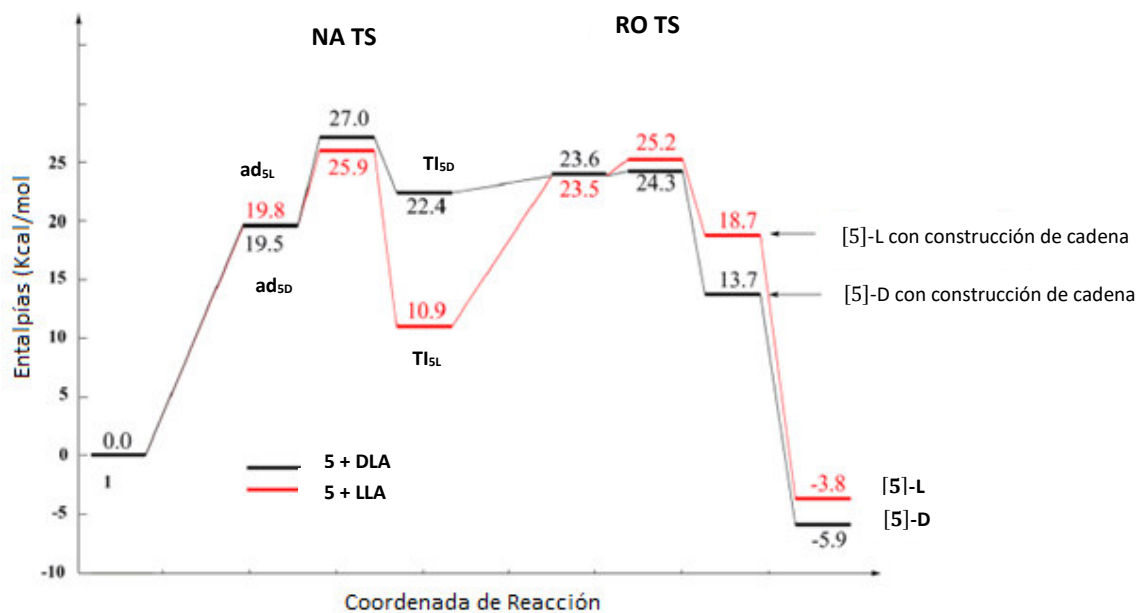
**Figura 10.** Perfil de energía en entalpías ( $\text{Kcal mol}^{-1}$ ) de la primera inserción de D- y L-lactida con  $5_{\text{mono}}$  a temperatura ambiente. **NA TS** estado de transición de adición nucleofílica, **RO TS** estado de transición de apertura de anillo.



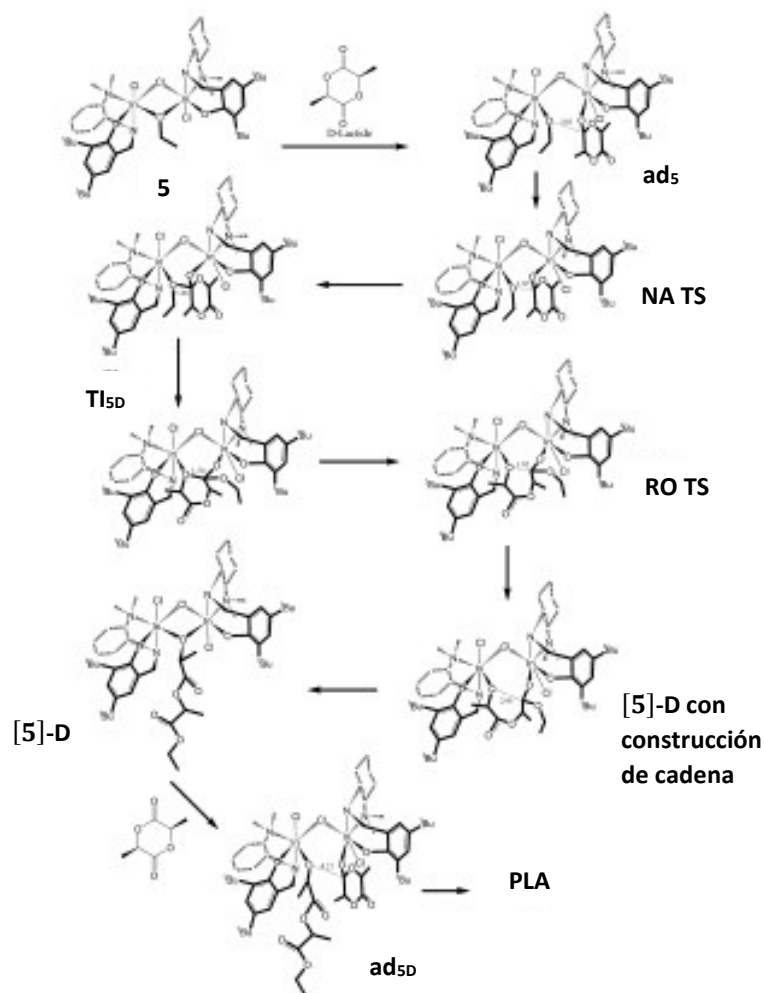
**Esquema 14.** Representación esquemática de la secuencia de reacción de **5<sub>mono</sub>** con D-Lactida.

El análisis de las microetapas (NA Y RO) en las **Figuras 10 y 11** es similar para ambos catalizadores. La adición nucleofílica con **5<sub>mono</sub>** y **5** (barreras de energía relativas de 1,8 y 7,5 Kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente) se da más fácilmente con **5<sub>mono</sub>** que con **5** debido a una mayor acidez en el centro del metal del catalizador mononuclear. Caso contrario, la reacción de apertura de anillo se favorece más en **5** que en **5<sub>mono</sub>** debido a un impedimento estérico reducido alrededor del metal en el catalizador binuclear.





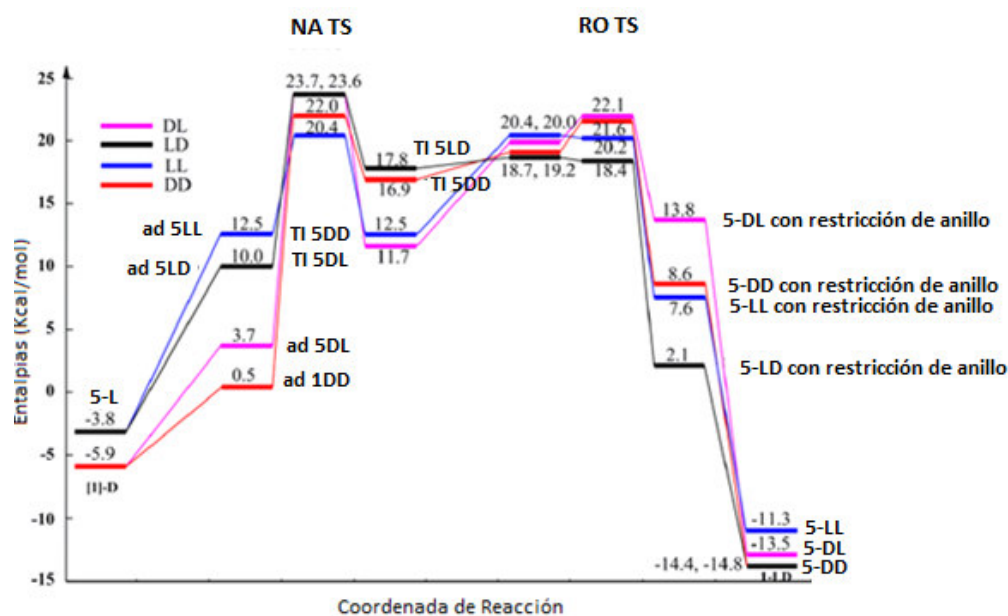
**Figura 11.** Perfil de energía en entalpia (Kcal mol<sup>-1</sup>) de la primera inserción de D- y L-lactida con **5** a temperatura ambiente; **NA TS** estado de transición de adición nucleofílica, **RO TS** estado de transición de apertura de anillo.



**Esquema 15.** Representación de la secuencia de reacción con el complejo **5** y D-lactida.

La reacción catalizada con el complejo de indio binuclear **5** comienza por la coordinación de D-lactida a uno de los centros de indio generando el complejo **ad<sub>5D</sub>** (lo mismo ocurre con la obtención del complejo **ad<sub>5L</sub>**). La L-lactida reaccionara de manera similar. A partir de este aducto, el sistema alcanza el estado de transición de adición nucleofílica (**NA TS**). La adición nucleofílica involucra dos centros de indio: uno activa la lactida en la coordinación, y el segundo proporciona el nucleófilo (alcóxido) involucrado en el ataque nucleofílico. Después, la coordenada de reacción intrínseca conduce a un intermediario tetraédrico (**TI<sub>5D</sub>**) a partir del cual ocurre la apertura de anillo a través del estado de transición **RO TS**. De nuevo el proceso de apertura de anillo involucra dos centros del indio, ya que un centro interactúa con el oxígeno del carbonilo formal y el otro con el oxígeno intracíclico

adyacente al carbonilo activado. La apertura del anillo conduce a la formación de los complejos etiquetados como **[5]-D** con restricción de cadena y **[5]-L**, siendo este último paso favorable termodinámicamente. A partir de la obtención del complejo **[5]-D** se investigó la segunda inserción de D-lactida o L-lactida en este complejo considerando un encadenamiento heterotactico (**[5]-LD/DL**) o isotactico (**[5]-LL/DD**), siendo el perfil de energía (**Figura 12**) para esta segunda inserción similar al de la primera inserción. En este caso, la etapa de adición nucleofílica es ligeramente más complicada que la etapa de apertura de anillo. La selectividad es controlada por la adición nucleofílica de la lactida al alcoholato; entonces, el estado de transición de adición nucleofílica (**NA TS**) es el que determina la velocidad de la polimerización.



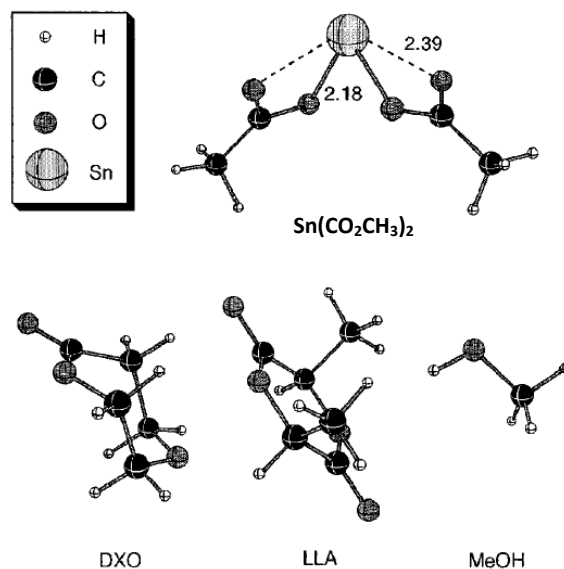
**Figura 12.** Perfil de energía en entalpias ( $\text{Kcal mol}^{-1}$ ) de la segunda inserción de D- y L-lactida con **5** a temperatura ambiente. **NA TS** estado de transición de adición nucleofílica, **RO TS** estado de transición de apertura de anillo.

Por otro lado, Albertsson y Svensson reportaron un estudio teórico sobre la polimerización de dos monómeros: la L-lactida y **1,5-dioxepan-2-ona (DXO)** por catálisis de un carboxilato de estaño: el  $\text{Sn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  (que es un análogo al  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , empleando como iniciador metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Los cálculos se efectuaron

a partir de la teoría de los funcionales de la densidad, con el funcional híbrido B3LYP, el conjunto base doble-zeta LANL2DZ para el átomo de estaño, y una base doble zeta de Huzinaga y Dunning para los demás átomos. Las energías fueron recalculadas usando la base triple-zeta 6-31G(d,p) para los átomos no metálicos, y una contracción 3s3p del conjunto base primitivo de Hay y Wadt aumentada con una función *d* para el estaño. Todos los cálculos de intermediarios y estados de transición fueron caracterizados según el número de frecuencias de vibración negativas. [154]

El mecanismo de coordinación-inserción ayuda a entender la alta estereoregularidad de los polímeros generada por el  $\text{Sn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ .

De acuerdo con las distancias de enlace representadas en la **Figura 13**, se hace notar que la coordinación del oxígeno acilo al estaño fue más fuerte (2.18 Å) que la coordinación del oxígeno carbonilo (2.39 Å). Por lo tanto, la geometría más favorecida para el  $\text{Sn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  es la piramidal, por 17.6 Kcal mol<sup>-1</sup> respecto a la estructura plana.

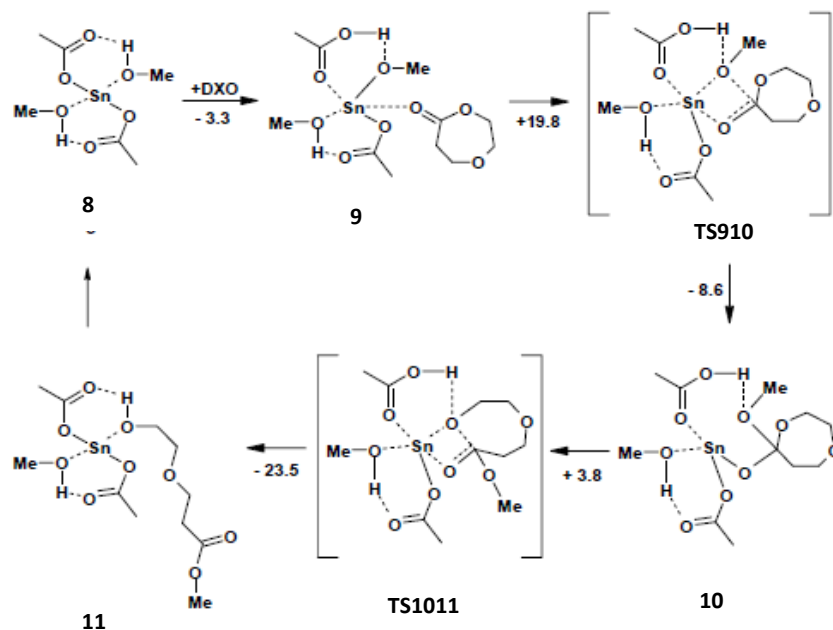


**Figura 13.** Estructuras de los reactivos empleados en la ROP. Las distancias de enlace están dadas en angstroms.

La primera etapa involucra la coordinación del metanol al  $\text{Sn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  (**6**) con lo cual se obtiene la estructura **7**, seguida de la coordinación de un segundo

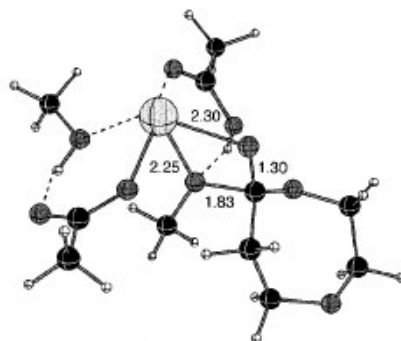
alcohol a **7** en donde se forma un complejo más estable **8** (**Figura 16**). Se obtuvieron resultados similares con el alcohol bencílico, dado que Kricheldorf observó experimentalmente la rápida complejación de este alcohol al  $\text{Sn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$ . [155]

El mecanismo de coordinación-inserción propuesto involucra la ROP de DXO con  $\text{Sn}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  (**Figura 14**) (La ROP con L-lactida no es presentada ya que mecanísticamente es equivalente). La primera etapa involucra una complejación débil del monómero al complejo **8**; las entalpías de coordinación en este paso de reacción para el monómero DXO y la L-lactida son de  $-3,3$  y  $-3,8$  Kcal mol $^{-1}$ , respectivamente. Aunque débil, la coordinación del monómero tuvo una influencia importante sobre la estructura del ligando. La migración del protón fue inducida desde el alcohol al ligando  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  más cercano. Consecuentemente el ligando  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  tomó su carácter de ácido carboxílico, mientras que el alcohol fue convertido en una especie del tipo alcoxi, lo cual fue corroborado mediante distancias de enlace. En el caso del enlace Sn-O, ésta distancia se modificó de 2,15 a 2,10 Å para el grupo metoxi y de 2,26 a 2,59 Å para el ligando  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OH}$ . El enlace O-H cambió de 1,08 a 1,28 Å para el grupo metoxi y de 1,40 a 1,14 Å para el ligando  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ . El ligando conservó su carácter ácido a lo largo de etapas **9** y **TS910**, estabilizando estas estructuras a partir de enlaces de hidrógeno. Después de que se formó el precursor **9**, realizó un ataque nucleofílico sobre el carbono carbonilo del monómero y un nuevo enlace C-O fue formado entre el monómero y el grupo metoxi mediante el estado de transición de cuatro centros **TS910**. La energía de activación de esta etapa fue de 19,8 Kcal mol $^{-1}$  (la barrera de activación experimental fue de  $17 \pm 0,4$  Kcal mol $^{-1}$ , lo cual indica que este valor está en buen acuerdo con los valores teóricos), casi equivalente a la energía con L-lactida de 20,6 Kcal mol $^{-1}$ .

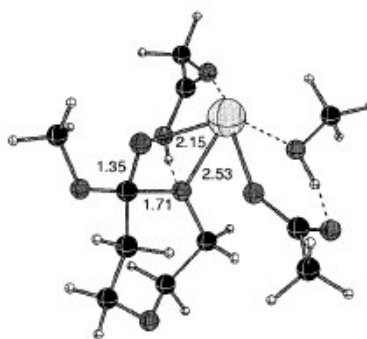


**Esquema 16.** Mecanismo de la polimerización por apertura de anillo de DXO con  $\text{Sn}(\text{COCH}_3)_2$ . Las etapas **9** y **TS910** son el paso determinante de la reacción. Las energías están dadas en Kcal/mol.

La etapa determinante de la reacción resultó ser la formación del enlace C-O para ambos monómeros (las etapas **9** y **TS910**). La siguiente etapa en el mecanismo fue la apertura de anillo del monómero, de **10** a **11**. En el intermediario **10**, el oxígeno del carbonilo anterior se coordina al estaño mediante un enlace alcóxido. Por tanto, este carbono adopta una geometría de unión  $\text{sp}^3$ . La iniciación, así como el ciclo de la propagación, se completaron con la formación de **11**, el análogo a la especie **8**.



TS910



TS1011

**Figura 14.** Estructuras de los estados de transición del mecanismo de polimerización de DXO con  $\text{Sn}(\text{COCH}_3)_2$ . Las distancias de enlace están dadas en angstrom.

La Polimerización por apertura de anillo de esteres cíclicos como lactonas y lactidas ha tenido gran auge debido a que los polímeros resultantes son biodegradables. Han sido muchos los estudios que se han llevado a cabo sobre esta reacción, partiendo de numerosos catalizadores metálicos. Cada uno de ellos se han propuesto con el fin de mejorar las condiciones de reacción, hacer más eficiente la polimerización, encontrar un mecanismo de reacción que ayude a entender mejor como se desarrolla esta reacción con cada uno de estos iniciadores metálicos, o bien obtener polímeros cuyas características sean favorables para darles una buena aplicación, siendo la principal en el campo de la medicina.

Ejemplos como los anteriores, que involucran principalmente metales como el Sn y Bi, se han estudiado tanto en el ámbito experimental como teórico. Pero no son los únicos metales que se han empleados en este tipo de estudio. También se han desarrollado trabajos como los siguientes que involucran otro tipo de metales. Por ejemplo, se han usado compuestos acetil acetato de metales como Zn, [156]

Al, [157] Sn, [158] Ca, Mg, Fe, Zr. [159-163] Otra clase de compuestos son los complejos de Titanio que tienen ligando dialcanolamina, [164] tiolatos de Aluminio, [165] alcóxidos férricos ( $\text{Fe}(\text{OR})_3$  R= Et,  $^n\text{Pr}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $^n\text{Bu}$ ), [166] etc.

La exigente demanda de nuevos materiales en nuestra sociedad y la preocupación por una química más verde ha supuesto la revelación de una nueva generación de catalizadores altamente selectivos y sostenibles como herramienta útil para la síntesis de polímeros. Las ventajas que poseen estos catalizadores es su baja toxicidad y versatilidad, además se han investigado diferentes rutas de reacción para llevar a cabo la polimerización de ésteres cíclicos empleando estos catalizadores, siendo una de estas rutas la polimerización por apertura de anillo de coordinación-inserción que es actualmente un método muy atractivo para la preparación de poliésteres alifáticos, permitiendo a través de él sintetizar materiales poliméricos con altos pesos moleculares y distribuciones de masas moleculares estrechas. Los polímeros obtenidos mediante este método han resultado materiales con importantes aplicaciones en la industria farmacéutica, y que cumplen con el perfil de polímeros biodegradables que actualmente se ha planteado para la disminución de la contaminación ambiental.



## Referencias del Capítulo I

- [1] Khatiwala, V. K., Shekhar, N., Aggarwal, S., Mandal, U. K., *J. Polym. Environ.* **2008**, *16*, 61–67.
- [2] Zou, T., Cheng, S.-X., Zhuo, R.-X., *Colloid. Polym. Sci.* **2005**, *283*, 1091–1099.
- [3] Tokiwa, Y., Calabia, B. P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *72*, 244–251.
- [4] <http://www.eco-sitio.com.ar/node/114>. Consultado el 26/07/2017.
- [5] Sánchez-Barba, L. F., Garcés, A., Fajardo, M., Alonso-Moreno, C., Fernández-Baeza, C. J., Otero, A., Nolo, A. A., Tejada, J., Lara-Sánchez, A., López-Solera, M. I., *Organometallics*, **2007**, *26*, 6403–6411.
- [6] Kricheldorf, H. R., Berl, M., Scharnagl, N., *Macromolecules*, **1988**, *21*, 286–293.
- [7] Dubois, P., Jacobs, C., Jérôme, R., Teyssié, P., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2266–2270.
- [8] Martin, E., Dubois, P., Jérôme, R., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7094–7099.
- [9] Sarazin, Y., Howard, R. H., Hughes, D. L., Humphrey, S. M., Bochmann, M., *Dalton Trans.*, **2006**, 340–350.
- [10] Postigo, L., Sánchez-Nieves, J., Royoand, P., Mosquera, M. E.G., *Dalton Trans.*, **2009**, 3756–3765.
- [11] Wang, H., Chan, H. S., Okuda, J., Xie, Z., *Organometallics*, **2005**, *24*, 3118–3124.
- [12] Mahha, Y., Atlamsani, A., Blais, J. C., Tessier, M., Nrégeault, J. M., Salles, L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *234*, 63–73.
- [13] Chen, M. Z., Sun, H. M., Li, W. F., Wang, Z. G., Shen, Q., Zhang, Y., *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 2489–2494.
- [14] Arbaoui, A., Elsegood, M. R. J., Wright, V. E., Yoshizawa, A., Yamato, T., *Chem.–Asian J.*, **2010**, *5*, 621–633.
- [15] Kricheldorf, H. R., Bornhorst, K., Hachmann-Thiessen, H., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5017–5024.
- [16] Sobczak, M., Kolodziejki, W., *Molecules*, **2009**, *14*, 621–632.
- [17] Colomb, E., Novat, C., Hamaide, T., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 2525–2532.
- [18] Yuan, M., Li, X., Xiong, C., Deng X., *Eur. Polym. J.*, **1999**, *35*, 2131–2138.
- [19] Tortosa K., Hamaide, T., Boisson, C., Spitz, R., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 1156–1160.
- [20] Ling, J., Shen, Z., Huang, Q., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7613–7616.
- [21] Roesky, P. W., Gamer, M. T., Puchner, M., Greiner, A., *Chem.–Eur. J.*, **2002**, *8*, 5265–5271.
- [22] Cui, D., Tang, T., Cheng, J., Hu, N., Chen, W., Huang, B., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *650*, 84–90.
- [23] Ling, J., Zhu, W., Shen, Z., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 758–763.
- [24] Gamer, M. T., Rastätter, M., Roesky, P. W., Steffens, A., Glanz, M., *Chem.–Eur. J.*, **2005**, *11*, 3165–3172.
- [25] Jiang, L., Lou, L., Sun, W., Xu L., Shen Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *98*, 1558–1564.
- [26] Pappalardo, D., Annunziata, L., Pellicchia, C., Biesemans, M., Willem, R., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1886–1890.
- [27] Gauvin, R. M., Chenal, T., Hassan, R. A., Addad, A., Mortreux, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *257*, 31–40.
- [28] Zhang, L., Niu, Y., Wang, Y., Wang, P., Shen, L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, *287*, 1–4.

- [29] Takasu, A., Oshimura, M., Hirabayashi, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 2300–2304.
- [30] Oshimura, M., Takasu, A., *Macromolecules*, **2010**, 43, 2283–2290.
- [31] Kricheldorf, H. R.; Serra, A. *Polym. Bull. (Berlin)* **1985**, 14, 497–450.
- [32] Zhong, Z.; Ancone', M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Borg, C.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Polym. Bull. (Berlin)* **2001**, 46, 51–56.
- [33] Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Borg, C.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Macromolecules* **2001**, 34, 3863–3872.
- [34] Evans, W. J., Shreeve, J. L., Doedens, R. J., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 245–246.
- [35] (a) Kim, S. H.; Han, Y.-K.; Kim, Y. H.; Hong, S. I. *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1623–1627; (b) Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. *Macromol. Rapid Commun.* **1993**, 14, 155–159; (c) Kim, S. H.; Han, Y.-K.; Ahn, K.-D.; Kim, Y. H.; Chang, T. *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 3229–3233; (d) Arvanitoyannis, I.; Nakayama, A.; Kawasaki, N.; Yamamoto, N. *Polymer* **1995**, 36, 2271–2278; (e) Arvanitoyannis, I.; Nakayama, A.; Kawasaki, N.; Yamamoto, N. *Polymer* **1995**, 36, 2947–2952; (f) Spinu, M.; Jackson, C.; Keating, M. Y.; Gardner, K. H. *J. Mater. Sci. Pure Appl. Chem.* **1996**, A33, 1497; (g) Penczek, S.; Duda, A. *Macromol. Symp.* **1996**, 107, 1–7; (h) Trollsås, M.; Hedrick, J. L.; Mecerreyes, D.; Dubois, Ph.; Jérôme, R. *Macromolecules* **1998**, 31, 2756–2762; (i) Trollsås M.; Claesson, H.; Atthoff, B.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4644–4650; (k) Kricheldorf, H. R.; Eggerstedt, S.; Schwartz, G. *Pure Appl. Chem.* **1999**, A36, 795; (l) Kricheldorf, H. R.; Eggerstedt, S. *J. Polym. Chem.* **1999**, 37, 3558–3560.
- [36] (a) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C. *Polymer* **1995**, 36, 1253–1256; (b) Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. *Macromolecules* **1992**, 25, 6419–6425; (c) Zhang, X.; MacDonalds, D. A.; Goosen, M. F. A.; McCauley, K. B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 2965–2975; (d) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 576–577; (e) Kowalski, A.; Libiszowski, J.; Duda, A. *Macromol. Symp.* **1996**, 107, 1–8; (h) Mecerreyes, D.; Dubois, Ph.; Jérôme, R.; Hedrick, J. L.; Hawker, C. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1923–1927.
- [37] (a) Dubois, P.; Degee, P.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *Macromolecules* **1992**, 24, 2614–2617; (b) Penczek, S.; Libiszowski, J.; Duda, A.; Penczek, S. *Polym. Prepr.* **1998**, 39, 74–79; (d) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 567–569; (e) Duda, A.; Penczek, S.; Kowalski, A.; Libiszowski, J. *Macromol. Symp.* **2000**, 153, 41–45; (f) Degée, Ph.; Dubois, Ph.; Jérôme, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1985**, 198–203; (g) Degée, Ph.; Dubois, Ph.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *Macromolecules* **1993**, 26, 4407–4410; (i) Degée, Ph.; Dubois, Ph.; Jacobensen, S.; Fritz, H.-G.; Jérôme, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 2413–2419; (j) Schenk, H.; Svensson, M.; Albertsson, A.-C. *Macromolecules* **2001**, 34, 3877–3885.
- [38] Albertsson A. C., Varma I. K., *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466–1486.
- [39] Stjern Dahl A., Wistrand A. F., Albertsson A. C., *Biomacromolecules* **2007**, 8, 937–940.
- [40] Kricheldorf H. R., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5579–5594.
- [41] Csihony S., Culkin D. A., Sentman A. C., Dove A. P., Waymouth R. M., Hedrick J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9079–9084.
- [42] Ray I., Katiyar V., Raihan M. J., Nanavati H., Shaikh M. M., Ghosh P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 18, 3724–3730.
- [43] Romain C., Brelot L., Bellemin-Laponnaz S., Dagorne S., *Organometallics* **2010**, 29, 1191–1198.
- [44] Matsumura S, Mabuchi K., Toshima K., *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 477–482.
- [45] Kricheldorf H. R., Behnken G. J., *Macromol. Sci. Part A. Pure Appl. Chem.*, **2007**, 44, 795–800.
- [46] Fernández J., Meaurio E., Chaos A., Etxeberria A., Alonso-Varona A., Sarasua J. R., *Polymer* **2013**, 54, 2621–2631.
- [47] Gorbach S. L., *Gastroenterology* **1990**, 99, 863–875.

- [48] DuPont L., *Drug Intell. Clin. Pharm.* **1987**, 21, 687–693.
- [49] Schiller R., *Aliment. Pharm. Ther.* **1995**, 9, 87–106.
- [50] Chowdhury H. R., Yunus M., Zaman K., Rahman A., Faruque S. M., Lescano A. G., Sack R. B., *Acta Paediatr.* **2001**, 90, 605–610.
- [51] Kricheldorf H. R., Hachmann-Thiessen H., *Macromolecules* **2004**, 37, 6340-6345.
- [52] Kricheldorf H. R., Hachmann-Thiessen H., Schwarz G., *Biomacromolecules*, **2004**, 8, 492-496.
- [53] Kricheldorf H. R., Rost S., *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 1345-1352.
- [54] Kricheldorf H. R., Behnken, G., Schwarz, G., Kopf, J., *Macromolecules* **2008**, 41, 4102-4107.
- [55] Nederberg F., Connor E. F., Moller M., Glauser T., Hedrick J. L., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2712.
- [56] Kricheldorf H. R., Dunsing R., *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 1611.
- [57] Duda, A., *Macromolecules*, **1994**, 27, 576-582.
- [58] Tokiwa, Y., Calabia, B. P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2006**, 72, 244-251.
- [59] Yurkanis-Bruice, P., *Química Orgánica*. México: Pearson Prentice Hall, **2008**, pp. 209, 981, 1023.
- [60] Pelouze J., Ueber die M., *J. Chem. Pharm.* **1845**, 53, 112– 124.
- [61] Ignatius A. A., Claes L. E., *Biomaterials* **1996**, 17, 831–839.
- [62] Pillai C. K. S., Sharma C. P., *J. Biomater. Appl.* **2010**, 25, 291–366.
- [63] Middleton J. C., Tipton A. J., *Biomaterials* **2000**, 21, 2335–2346.
- [64] Waris E., Konttinen Y. T., Ashammakhi N., Suuronen R., Santavirta S., *Expert Rev. Med. Devic.* **2004**, 1, 229–240.
- [65] Bala I., Hariharan S., Kumar M. N. V. R., *Crit. Rev. Ther. Drug* **2004**, 21, 387–422.
- [66] Danhier F., Ansorena E., Silva J. S., Coco R., Le Breton A., *V. Preat, J. Control. Release* **2012**, 161, 505–522.
- [67] Hans L., Lowman A. M., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 319–327.
- [68] Camargo J. A., Sapin A., Nouvel C., Daloz D., Léonard M., Bonneaux F., Six J. L., Maincent P., *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2013**, 39, 146–155.
- [69] Nouvel C., Raynaud J., Marie E., Dellacherie E., Six J. L., Durand A., *J. Colloid. Interf. Sci.* **2009**, 330, 337–343.
- [70] Parent M., Nouvel C., Koerber M., Sapin A., Maincent P., Boudier A., *J. Control. Release* **2013**, 172, 292–304.
- [71] Pan Z., Ding J., *Interface Focus* **2012**, 2, 366–377.
- [72] Vaquette C., Kahn C., Frochot C., Nouvel C., Six J. L., De Isla N., Luo L. H., Cooper-White J., Rahouadj R., Wang X., *J. Biomed. Mater. Res. A* **2010**, 94A, 1270–1282.
- [73] Auras R., Harte B., Selke S., *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835–864.
- [74] Lilly E., Schulz R. C., *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 1901-1904.
- [75] Cherdron H., Oh H., Korte F., *Makromol. Chem.* **1962**, 56, 179-182.
- [76] Y. Yamashita, T. Tsuda, O. Masahiko and Sh. Iwatsuki, *J. Polym. Sci.* **1966**, A-1, 2121-2125.
- [77] Yamashita y., Ito K., Chiba K., Kozawa S., *Polym. J.* **1972**, 3, 389-392.
- [78] Sanina G. S., Lyudvig E. B., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, 229, 1400-1403.
- [79] Sanina G. S., Lyudvig E. B., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, 230, 153-155.
- [80] Kogan V. A., Kharabaev N. N., Burlov A. S., Sokolov V. P., Osipov O. A., Savin V. A., Maslov V. G., *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, 48, 655-672.
- [81] Cherdron H., Ohse H., Korte F., *Makromolek. Chem.* **1962**, 56, 187-191.
- [82] Yamashita Y., Tsuda T., Ishida H., Uchikawa A., Kuriyama Y., *Makromolek. Chem.* **1968**, 113, 139-142.
- [83] Yamashita Y., *Polym. Prepr.* **1980**, 21, 51-60.
- [84] Somkowski S., Panczek S., *Macromolecules* **1980**, 13, 229-235.

- [85] Sigwalt P., *Angew. Makromolek. Chem.* **1980**, 94, 161-165.
- [86] Noltes J. G., Verbeek F., Overmars H. G. J., *J. Organometal. Chem.* **1970**, 24, 257-262.
- [87] Dittrich W., Schulz R. C., *Angew. Makromolek. Chem.* **1971**, 15, 109-112.
- [88] Ouhadi T., Stevens Ch., Teyssié Ph., *Makromolek. Chem. Suppl.* **1975**, 1, 191-194.
- [89] Hamiton A., Ouhadi T., Jerome R., Teyssié Ph., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 865-871.
- [90] Koleske J. V., Lundberg R. D., *J. Polym. Sci.* **1969**, A-2, 897-892.
- [91] Fouty R. A., *Can. Patent* **1969**, 808, 731.
- [92] Sinclair R. G., *U.S. patent* **1975**, 4045, 418.
- [93] Penczek S., Kubisa P., Brunelle D. J., *Hanser Publishers: Munich, Germany* **1993**, 13-86.
- [94] Vairon J. P., Spassky N., *Marcel Dekker: New York, NY, USA* **1996**, 683-750.
- [95] Motokucho S., Sudo A., Endo T., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2009**, 47, 2214-2218.
- [96] Suzuki A., Sudo A., Endo T., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2009**, 47, 2214-2218.
- [97] Firat Y., Jones F. R., Plesch P. H., Westermann P. H., *Makromol. Chem. Suppl.* **1975**, 1, 203-216.
- [98] Slomkowski S., Penczek S., *Chem. Commun.* **1970**, 1347-1348.
- [99] Afshar-Taromi F., Scheer M., Rempp P., Franta E., *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 849-853.
- [100] Matyjaszewski K., Penczek S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1974**, 12, 1905-1912.
- [101] Goethals E. J., Drijvers W., *Makromol. Chem.* **1973**, 165, 329-333.
- [102] Goethals E. J., Schacht E.H., *J. Polym. Sci. Polym.* **1973**, 11, 497-501.
- [103] Saegusa T., Kobayashi S., Yamada A., *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 2271-2283.
- [104] Smith S., Hubin A. J., *J. Macromol. Sci. Chem.* **1973**, A7, 1399-1413.
- [105] Kobayashi S., Danda H., Saegusa T., *Macromolecules* **1974**, 7, 415-420.
- [106] Matyjaszewski K., Kubisa P., Penczek S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1974**, 12, 1333-1336.
- [107] Jérôme R., Teyssié Ph., Eastmond G. C., Ledwith A., Russo S., Sigwalt P., en *Comprehensive Polymer Science* **1989**, 3, 501.
- [108] Penczek S.; Slomkowski S., Hogen-Esch T., Smid J., *Elsevier* **1987**, 19, 275.
- [109] Richards D.N., Szwarc M., *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 1644-1650.
- [110] Boileau S., Champetier G., Sigwalt P., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1967**, 16, 3021-3031.
- [111] Morton M., Kammereck R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3217-3218.
- [112] Boileau S., *ACS Symp. Ser.* **1981**, 166, 283-305.
- [113] Deffieux A., Boileau S., *Polymer* **1977**, 18, 1047-1050.
- [114] Hofman A., Slomkowski S., *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 91-101.
- [115] Koinuma H., Naito K., Hirai H., *Makromol. Chem.* **1982**, 183, 1383-1392.
- [116] Sosnowski S., Slomkowski S., Penczek S., *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 2159-2171.
- [117] Morton M., Kammereck R. F., Fetters L. J., *Br. Polym. J.* **1971**, 3, 120-128.
- [118] Stehlicek J., Labsky J., Sebenda J., *Chem. Commun.* **1987**, 32, 545-557.
- [119] Nicco A., Boucheron R. G., *Eur. Polym. J.* **1970**, 6, 1477-1490.
- [120] Hamitou A., Ouhadi T., Jerome R., Teyssie P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1977**, 15, 865-873.
- [121] Vion J. M., Jerome R., Teyssie P., Aubin H., *Macromolecules* **1986**, 19, 1828-1838.
- [122] Young R. H., Matzner M., Pilato L. A., *Acta Chem. Scand. Symp. Ser.* **1977**, 59, 152-155.
- [123] Ouhadi T., Stevens C., Teyssié Ph., *Makromol. Chem.*, **1975**, 1, 191-201.
- [124] Ouhadi, T., Hamitou A., Jérôme R., Teyssié Ph., *Macromolecules* **1976**, 9, 927-931.
- [125] Duda A., Penczeck S., *Makromol. Chem.* **1991**, 47, 127-140.
- [126] Kricheldorf H. R., Kresier-Saunders I., *Polymer* **1994**, 35, 4175-4180.
- [127] Dubois Ph., Ropson R., Jérôme, R., Teyssié, Ph., *Macromolecules*, **1996**, 29, 1965-1975.
- [128] Hohn F. E., Van Ommen J. G., Feijen J., *Eur. Polym. J.* **1993**, 12, 1081-1088.
- [129] Wu J. C., Huang B. H., Hsueh M. L., Lin C. C., *Polymer* **2005**, 46, 9784-9792.

- [130] Kricheldorf H. R., Hachmann-Thiessen H., Schwarz G. J., *Macromolecules* **2004**, 37, 6340-6345.
- [131] Kricheldorf H. R., Hachmann-Thiessen H., Schwarz G. J., *Biomacromolecules* **2004**, 5, 492-496.
- [132] Kricheldorf H. R., Rost S., *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1345-1352.
- [133] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders: I.; Stricker, A., *Macromolecules* **2000**, 33, 702-705.
- [134] Kowalski A., Duda A., Penczek S., *Macromolecules* **2000**, 33, 7359-7364.
- [135] Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagel, N., *Macromolecules* **1988**, 21, 286-290.
- [136] Duval C., Nouvel C., Six J. L., *Polym. Chem.* **2014**, 52, 1130-1138.
- [137] Penczek S., Duda A., Kowalski A., Libiszowski J., Majerska K., Biela T., *Macromol. Symp.* **2000**, 157, 61-70.
- [138] Majerska k., Duda A., Penczek S., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1327-1332.
- [139] Kowalski A, Duda A., Penczek S., *Macromolecules* **2000**, 33, 689-695.
- [140] Fernández J., Meaurio E., Chaos A., Etxeberria A., Alonso-Varona A., Sarasua J.R., *Polymer* **2013**, 54, 2621-2631.
- [141] Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1997**, 35, 3431-3440.
- [142] Kricheldorf R., Kreiser-Saunders I., Damrau D. O., *Macromol. Symp.* **2000**, 159, 247-257.
- [143] Kricheldorf H. R, Rost S., *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1345-1352.
- [144] Kricheldorf R., Serra A., *Polym. Bull.* **1985**, 14, 497-502.
- [145] Alexis F., *Polym. Int.* **2005**, 54, 36-46.
- [146] Li S., *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, 48, 342-353.
- [147] Park T. G., *Biomaterials* **1995**, 16, 1123-1130.
- [148] Li S., Garreau H., Vert M., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **1990**, 1, 131-139.
- [149] Grizzi I., Garreau H., Li S., Vert M., *Biomaterials* **1995**, 16, 305-311.
- [150] Marshall E. L., Gibson V. C., Rzepa H. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6048-6051.
- [151] Chisholm M. H.; Gallucci J.; Phomphrai K. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2785-2794.
- [152] Fang J., Yu I., Mehrkhodavandi P., Maron L., *Organometallics* **2013**, 32, 6950-6956.
- [153] Rymer M., Stridsberg K., Albertsson A. C., *Macromolecules* **2001**, 34, 3877-3881.
- [154] Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **2000**, 33, 7359-7370.
- [155] Kricheldorf H. R., Behnken G., Schwarz G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 3175-3183.
- [156] Kricheldorf H. R., Behnken G., Schwartz G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 851-859.
- [157] Pastusiak M., dorbrzynski P., Kaczmarczyk B., Kasperczyk J., Smola A., *Polymer* **2011**, 52, 5255-5261.
- [158] Kowalski A, Libiszowski J, Majerska K, Duda A, Penczek S., *Polymer* **2007**, 48, 3952-3960.
- [159] Nijenhuis AJ, Grijpma DW, Pennings A. J., *Macromolecules* **1992**, 25, 6414-6424.
- [160] Dobrzynski P, Pastusiak M, Bero M., *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 1913-1922.
- [161] Dobrzynski P. *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, 42, 1886-1900.
- [162] Dobrzynski P. *Polymer* **2007**, 48, 2263-2279.
- [163] Dobrzynski P, Kasperczyk J, Bero M., *Macromolecules* **1999**, 32, 4735-4737.
- [164] Piskun Y. A., Vasilenko I. V., Kostjuk S. V., Zaitsev K. V., Zaitseva G. S., Karlov S. S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 1230-1240.
- [165] Huang C. H., Wang F. C., Ko B. T., Yu T. L., Lin C. C., *Macromolecules* **2001**, 34, 356-361.
- [166] Wang X., Liao K., Quan D., Wu Q., *Macromolecules* **2005**, 38, 4611-4617.

# CAPÍTULO 2

## METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Cuando se intentan explicar los fenómenos atómicos en base a la mecánica y la electrodinámica clásica, ambas conducen a resultados que se encuentran en abierta contradicción con la experiencia. Esta contradicción entre la teoría y experimento nos dice que la construcción de una teoría aplicable a los fenómenos atómicos y moleculares, exige un cambio esencial en las leyes y nociones fundamentales de las teorías clásicas. Resultando así la mecánica a la que obedecen los fenómenos atómicos -la llamada mecánica ondulatoria o cuántica-.

Siendo la química cuántica la aplicación de la mecánica cuántica no relativista, al estudio de la estructura atómica, molecular, y espectroscópica; esta nos proporciona información sobre: propiedades moleculares (momentos dipolares, etc.), geometrías moleculares, propiedades espectroscópicas (espectros UV, RMN, etc.) estados de transición, energías de reacción, barreras energéticas, y mecanismos de reacción del sistema en estudio. Describe matemáticamente el comportamiento fundamental de la materia a escala molecular, es decir, el comportamiento de átomos y moléculas en cuanto a sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas. Dentro de la mecánica cuántica hay dos puntos de partida radicalmente distintos: **mecánica matricial** y **mecánica ondulatoria**, la primera formulada por Werner Heisenberg, y la segunda por Edwin Schrödinger, quién proporciono la ecuación necesaria (la cual sentó las bases de la mecánica cuántica), que tiene como base física de partida la hipótesis de la dualidad onda-corpúsculo enunciada en 1924 por Louis De Broglie y el principio de incertidumbre enunciado en 1926 por Heisenberg, además de la hipótesis cuántica de Planck y sus aplicaciones.

## 2.1 Ecuación de Schrödinger

En 1927, el físico austríaco Edwin Schrödinger propuso la ecuación que describe lo que un sistema cuántico, como un átomo o una molécula, hará en el futuro basado en su estado actual. Las analogías clásicas son la segunda ley de Newton y la mecánica Hamiltoniana. Schrödinger, inspirado por las ideas de De

Broglie, formuló la Ec. (3), en la que, para cualquier electrón o partícula que posea propiedades ondulatorias, éste puede ser descrito mediante una función - llamada **función de onda** - representada por la letra griega psi,  $\psi$ . El **operador Hamiltoniano**,  $\hat{H}$ , se utiliza para encontrar los valores de energía permitidos en un sistema físico, y surge a partir de la ecuación Hamiltoniana clásica. Entonces, el momento y la función de energía potencial se convierten en un operador: el Hamiltoniano cuántico que contiene a la energía cinética (T) y potencial (V) para un sistema general de N-partículas.

Hay dos formas diferentes de **la ecuación de Schrödinger**: una forma independiente del tiempo que es la ecuación de valores propios para el operador de energía, y una forma dependiente del tiempo que es la ecuación fundamental de la evolución temporal del vector de estado,

$$\hat{H}\Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3)$$

Si definimos el operador de energía  $\hat{E}$  como:

$$\hat{E} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (4)$$

tenemos que la ecuación de Schrödinger **dependiente del tiempo** es:

$$\hat{H}(r, t)\Psi(r, t) = \hat{E}\Psi(r, t) \quad (5)$$

La parte temporal de la función de onda se puede definir de manera exponencial como  $e^{-iEt/\hbar}$ . Considerando el cuadrado de la función de onda que da la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en una posición dada, se obtiene la Ec. (6) como un producto de funciones (uno involucra solo el tiempo, y el otro involucra las coordenadas):



$$\Psi(r, t)\Psi^*(r, t) = \psi(r)\psi^*(r) \quad (6)$$

donde  $\Psi(r, t)$  y  $\Psi^*(r, t)$  se definen como:

$$\Psi(r, t) = \psi(r)e^{-iEt/\hbar} \quad (7)$$

$$\Psi^*(r, t) = \psi^*(r)e^{-iEt/\hbar} \quad (8)$$

y con el operador  $\hat{H}$  que no depende explícitamente del tiempo  $t$ , es decir,  $\hat{H} \equiv \hat{H}(x, y, z)$ , se obtiene la ecuación Schrödinger **independiente del tiempo**:

$$\hat{H}(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (9)$$

Con la ecuación de Schrödinger se puede estudiar el comportamiento de los electrones aislados (partícula en una caja de energía potencial), o cuando participan en la formación de enlaces químicos, también el oscilador armónico explicando diferentes conceptos básicos de la espectroscopia y estableciendo además las bases teóricas de la química computacional. [1,2]

## 2.2 Métodos de cálculo de estructura electrónica.

Las aproximaciones más importantes para calcular las propiedades moleculares son: los métodos de la **mecánica molecular (MM)** y los métodos mecanocuánticos: **semiempíricos (SE)** y **ab initio**, así como los métodos derivados de la **teoría de los funcionales de la densidad (DFT)**.

Los métodos MM se basan en un modelo mecanoclásico simple de la estructura electrónica. En este modelo las moléculas son tratadas como un conjunto de átomos en el espacio, unidos entre sí mediante enlaces que se pueden imaginar como resortes y gobernadas por un conjunto de funciones de energía potencial

mecanoclásicas (denominadas campos de fuerza) como son: las vibraciones de tensión ( $E_r$ ), de torsión ( $E_\theta$ ), así como interacciones electrostáticas ( $E_{coul}$ ) y de Van der Waals ( $E_{vdw}$ ):

$$E = E_r + E_\theta + E_{coul} + E_{vdw} \quad (10)$$

Las ventajas de emplear los métodos MM es que son muy rápidos, fáciles de usar, y bastante fiables en moléculas orgánicas. Entre las desventajas de la MM destaca que, al no resolver la ecuación de Schrödinger, no proporcionan información sobre las propiedades electrónicas del sistema. [3,4] Esta desventaja puede superarse empleando potenciales más sofisticados como: REBO, [5-9] ReaxFF, [10] y otros cuántos, ya que incluyen términos que describen la polarización electrónica, la transferencia de carga, y la formación/ruptura de enlaces químicos. Sin embargo, otra desventaja es que no son fiables en moléculas con metales de transición y/o elementos pesados, al no poder reproducir de ninguna manera los efectos relativistas de los electrones del *core* en aquellos átomos.

Todos los métodos de cálculo de estructura electrónica buscan una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger. Teniendo en cuenta que la dificultad de resolver la ecuación de Schrödinger aumenta muy rápidamente con el número de partículas, es necesario realizar aproximaciones que permitan alguna simplificación del sistema basadas en modelos físicos. Una de ellas fue la que propusieron M. Born y J. R. Oppenheimer, la **aproximación de Born-Oppenheimer (BO)**. [11] Esta aproximación consiste en la separación del operador Hamiltoniano en una parte electrónica ( $\hat{H}_e$ ) en la siguiente forma:

$$\hat{H}_e = \sum_{elec} \hat{T}_e + \sum_{elec} \sum_{nucl} \hat{V}_{eN} + \sum_{elec} \sum_{elec} \hat{V}_{ee} \quad (11)$$

donde  $\hat{T}_e$  es el operador correspondiente a la energía cinética de un electrón,  $\hat{V}_{eN}$  corresponde al potencial de atracción electrón-núcleo y  $\hat{V}_{ee}$  corresponde a la interacción entre dos electrones.

La parte electrónica puede resolverse independientemente para una función de onda electrónica  $\Phi_e$  en la forma:

$$\hat{H}_e \Phi_e = \varepsilon_e \Phi_e \quad (12)$$

donde  $\varepsilon_e$  es una energía que depende implícitamente de las coordenadas de los núcleos. La parte nuclear de la Ec. (9) puede resolverse mediante un Hamiltoniano nuclear ( $\hat{H}_N$ ) en la forma:

$$\hat{H}_N = \sum_{nucl} \hat{T}_N + \sum_{nucl} \sum_{nucl} \hat{V}_{NN} + \varepsilon_e \quad (13)$$

donde  $\hat{T}_N$  es el operador correspondiente a la energía cinética de un núcleo y  $\hat{V}_{NN}$  describe la repulsión internuclear. El último término de la derecha proporciona una superficie de energía potencial (o hipersuperficie) para diferentes disposiciones de los núcleos del sistema que se pretende estudiar.

Así, según esta metodología, una molécula se describe como un conjunto de electrones moviéndose en un conjunto de núcleos mucho más pesados, que pueden considerarse fijos para un Hamiltoniano electrónico dado.

De entre los términos de las Ecs. (11, 12, 13), el más difícil de evaluar es el potencial electrón-electrón  $\hat{V}_{ee}$ . Una aproximación conocida como **método del campo autoconsistente (SCF)** o **Hartree-Fock (HF)** propuesto en 1930 por Douglas R. Hartree [12a] y Vladimir A. Fock [12b] que constituye la base de los métodos *ab initio* (del latín *primeros principios*), consiste en suponer que cada electrón se mueve en un potencial promedio generado por los electrones restantes. [13] Sin embargo, para resolver la Ec. (12) es necesario conocer la forma de la

función de onda  $\Phi_e$ , por lo que, a su vez, hay que conocer la forma de  $\hat{V}_{ee}$ . Con el fin de romper este ciclo, lo que se hace es proponer una función  $\Phi_e$  y con ella calcular la energía  $\varepsilon_e$  correspondiente. Básicamente el fundamento del método SCF es que la función de onda electrónica  $\Phi_e$  se compone de combinaciones antisimetrizadas (es decir, en su forma más sencilla, de determinantes) de productos de funciones llamadas orbitales moleculares  $\Phi_i$  que a su vez se calculan como combinación lineal de orbitales atómicos ( $\chi_\alpha$ ), centrados en cada uno de los átomos de la molécula en estudio, siendo los escalares  $a_{i\alpha}$  los coeficientes de expansión correspondientes:

$$\Phi_i = \sum_{\alpha=1}^N a_{i\alpha} \chi_\alpha \quad (14)$$

La mayoría de los cálculos *ab initio* comienzan con un cálculo HF, seguido por correcciones posteriores para la interacción electrón-electrón explícita, denominada correlación electrónica. Algunos de estos métodos son la **teoría perturbacional Möller-Plesset (MP $n$ )**, donde  $n$  es el orden de la corrección), el **método generalizado enlace valencia (GVB)**, el **campo autoconsistente de multiconfiguraciones (MCSCF)**, la **interacción de configuraciones (CI)**, y la **teoría de los cúmulos acoplados (CC)**. Como un conjunto, estos métodos se denominan cálculos correlacionados ó post-HF. [14]

Los métodos SE, son métodos químicos cuánticos, es decir, a partir de ellos se obtiene la energía y orbitales moleculares, pero lo hacen simplificando los cálculos *ab initio* o DFT al remplazar valores esperados de la función de onda o de funcionales de la densidad electrónicos por formas parametrizadas ajustadas estadísticamente empleando grandes conjuntos de datos experimentales (geometrías moleculares y calores de formación) y/o datos teóricos generados por métodos *ab initio* o DFT. [15] Los cálculos SE son casi tan rápidos como los cálculos MM. Sin embargo, sólo se pueden realizar cálculos SE en sistemas de pocos cientos de átomos y son suficientemente fiables en varios tipos de moléculas menos aquellas que presentan interacciones débiles, que son elusivas para estas

formulaciones matemáticas, como en gases nobles. Su uso depende de si los átomos en la molécula están parametrizados para los enlaces que forman entre pares o no. Estos métodos se basan en la aproximación del traslape diferencial cero (ZDO). [16] Entre estos métodos se encuentran:

- El **método de Hückel extendido** desarrollado por Hoffmann. [17] Esta aproximación trata a los electrones de valencia separadamente del resto. Es decir, la función de onda electrónica se toma como el producto de una función de onda de valencia y una función de onda del *core*, y puede escribirse como:

$$\Psi_{Total} = \Phi_{core} + \Phi_{valencia} \quad (15)$$

- En la actualidad, los principales métodos representativos son: **NDDO** [18a] (**aproximación del desprecio del traslape diferencial diatómico**), **INDO** [18b] (**aproximación del desprecio intermedio del traslape diferencial**), y **CINDO** [18c,d] (**aproximación del desprecio completo del traslape diferencial**).

La ventaja del uso de estos métodos SE es que son más rápidos que los *ab initio* y tienen como desventajas que los valores que arrojan son aproximados, y si el sistema difiere mucho del conjunto de moléculas usado en el proceso de parametrización, los resultados pueden ser malos.

## 2.2.1 Teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

La Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT, por sus siglas en inglés) es una reformulación de la mecánica cuántica usada en la química y física para investigar la estructura electrónica de los sistemas de muchos cuerpos, los átomos, las moléculas y las fases condensadas. Se basan en la premisa de que la energía y otras propiedades de una molécula en su estado basal pueden ser determinadas a partir de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  en lugar de usar

la función de onda de N electrones (cada átomo tiene cuatro coordenadas: tres espaciales  $(x, y, z)$  y una de espín  $(\alpha$  ó  $\beta)$ ). [19]

Las primeras nociones de la DFT fueron desarrolladas por Thomas y Fermi alrededor de 1920. [20] El fundamento de esta teoría se centro en el modelo del gas del electrones, en donde los electrones se distribuyen de manera uniforme en un espacio de seis dimensiones (tres componentes del vector de posición  $(x, y, z)$  y tres de momento  $(p_x, p_y, p_z)$ ). Supusieron que este espacio es un campo de potencial efectivo que está autodeterminado por la carga nuclear y la distribución electrónica. Con lo cual, calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica, combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de la densidad electrónica):

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T_{TF}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] \quad (16)$$

El primer término corresponde a la energía cinética de Thomas-Fermi ( $T_{TF}$ ), el segundo y tercer término son las energías electrostáticas de atracción núcleo-electrón ( $V_{ne}(\vec{r})$ ), y repulsión electrón-electrón ( $J(\vec{r})$ ):

$$\begin{aligned} T_{TF}[\rho(\vec{r})] &= C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} & C_F &= \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} = 2.871 \\ V_{ne}[\rho(\vec{r})] &= - \int \frac{Z}{r} \rho(\vec{r}) = - \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} & & (17) \\ J[\rho(\vec{r})] &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

El modelo fue mejorado por Dirac en 1928, [21] en el cual añadió un funcional de energía de intercambio ( $K[\rho(\vec{r})]$ ) para este gas uniforme de electrones no interactuantes.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T_{TF}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] - K[\rho(\vec{r})] \quad (18)$$

donde  $K[\rho(\vec{r})]$  es la energía de intercambio que Dirac definió en función de la densidad de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K[\rho(\vec{r})] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (19)$$

Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac no estaba bien descrita para enlaces moleculares, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

Por otra parte, en 1964, **Hohenberg y Kohn (HK)** definieron a la DFT como una teoría exacta y plantearon la existencia de un funcional exacto que depende de la densidad  $E_v[\rho(\vec{r})]$  a partir del principio variacional. Al demostrar que para el estado fundamental la energía depende únicamente de la densidad electrónica (primer teorema), sentaron las bases de la DFT. [22]

En particular, Hohenberg y Kohn (HK) mostraron que la energía depende del potencial externo ( $v$ ) y de la densidad a través de la relación  $E_v[\rho(\vec{r})]$ :

$$E_v[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + V_{en}[\rho(\vec{r})] \quad (20)$$

donde  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  es el potencial de HK o funcional universal (se llama funcional universal porque no depende de la naturaleza de los átomos que están en el sistema, solo de la densidad), y se define como:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (21)$$

donde  $T[\rho(\vec{r})]$  representa el funcional de energía cinética,  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  es el funcional de interacción electrón-electrón, el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + \text{término no clásico} \quad (22)$$

Las ventajas de la implementación de  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  son:

- Ecuación exacta para la  $\rho(\vec{r})$  del estado basal.
- No depende de N variables (por lo tanto, no hay N ecuaciones), sólo de una: la densidad electrónica.

Y las desventajas que tiene  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  son:

- No se conoce el potencial exacto ni de la energía cinética interactuante ni el término no clásico de la interacción electrón-electrón. Ambos se aproximan a partir de modelos.
- Tal desconocimiento de los potenciales exactos y la suposición de modelos sencillos decrece visiblemente la exactitud de los resultados.

Con un segundo teorema, los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza el funcional de energía  $E_v[\rho(\vec{r})]$ . A partir del Teorema Variacional HK plantearon la siguiente ecuación:

$$E_0 = \text{Min}_{\rho} \{F[\rho(\vec{r})] + V_{en}[\rho(\vec{r})]\} = \text{Min}_{\rho} E[\rho_0] \quad (23)$$

Lo que se plantea con esta ecuación es que la densidad debe provenir de una función de onda en el estado basal ( $\Psi_0$ ) para obtener  $\rho_0$ .

En vista de tener una teoría elegante y exacta pero inoperante hasta ése momento, un año más tarde, **Kohn y Sham (KS)** [23] desarrollaron una teoría para el Hamiltoniano del sistema de muchas partículas a partir de los estudios realizados por Hartree y Fock, lo cual consistió en aproximar el sistema de electrones interactuantes a un sistema en el cual los electrones no interactúan directamente entre ellos, y en lugar de eso cada partícula está sometida a un potencial generado por las demás partículas, mientras se mantienen las densidades del estado base. El funcional de energía queda expresado entonces como:

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + V_{eN}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (24)$$



donde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  corresponde a la energía cinética no interactuante, y es la suma de los orbitales ( $\varphi_i$ ) del sistema no interactuante (similar a Hartree-Fock):

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (25)$$

$E_{XC}[\rho]$  de la ecuación es el funcional definido como la energía de intercambio y correlación. Este funcional es el término no clásico de la Ec. (24), por lo que ahora el potencial universal se puede definir como:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (26)$$

donde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  es la energía cinética del modelo ficticio que propusieron KS, que es volver a la formulación de la función de onda aunque manteniendo de fondo a la densidad electrónica en éstas Ecuaciones.

Igualando las dos formas que aparecen en las Ecs. 21 y 26 del potencial universal, se genera la ecuación que define a la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \quad (27)$$

$$T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] = \text{solo la parte de intercambio}$$

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] = \text{solo la parte de correlación}$$

En el formalismo de KS es necesario contar con un conjunto de ecuaciones de onda que logren minimizar tal funcional. Estas funciones se encuentran considerando las siguientes Ecuaciones:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \det[\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N] \quad (28)$$

$$\hat{H}_S = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\vec{r}_i)$$

A partir del Hamiltoniano de este sistema y la expansión de la función de onda como un determinante de Slater de la Ec. (28), tenemos:

$$\hat{H}_S \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (29)$$

Sustituyendo a la Ec. (29) en la segunda de la Ec. (28), podemos separar la Ecuación total en N ecuaciones de un solo electrón:

$$\hat{h}_s \Psi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (30)$$

donde  $\hat{h}_s$  son los orbitales monoelectrónicos,  $\Psi_i(\vec{r})$  son las N soluciones de menor energía de las ecuaciones de KS, y  $v_s(r_i)$  es el potencial efectivo Ec. (31) que se define como la suma del potencial nuclear, la derivada funcional de la energía electrostática clásica, y la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (31)$$

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'^{-1}|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}) \quad (32)$$

De la Ec. (31) resulta la Ec. (32), donde  $v_{XC}(\vec{r})$  es el potencial de intercambio y correlación, definido como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad:

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (33)$$

Si consideramos la diferencia entre la energía cinética real y la de los electrones no interactuantes dentro de la energía de intercambio y correlación, las ecuaciones de Kohn-Sham son en principio exactas, pero como se desconoce el funcional de intercambio y correlación es necesario usar aproximaciones.

A continuación presentamos la clasificación hecha por John Perdew para funcionales de intercambio y correlación, desde el nivel más bajo al más preciso hasta el día de hoy para entender el estado del arte en el que se encuentra la teoría.

El primer nivel de precisión en dicha teoría es la **aproximación de la densidad local (LDA)** [24b] y la **aproximación de la densidad de espín local (LSDA)**. [24] La expresión para la energía total en esta aproximación es de la forma:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i, \varepsilon_i < \mu} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d\vec{r} \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \rho(\vec{r}) \quad (34)$$

donde

$$E_{xc}[\rho] \approx \int d\vec{r} \varepsilon(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r}) \quad (35)$$

representa la energía de intercambio-correlación en forma local.

Y para el caso LSDA tenemos que esta última expresión toma la forma:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho] \approx \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))[\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (36)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$  es la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas de electrones de espín polarizado con densidades de espín  $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$ .

Algunos funcionales propuestos para esta aproximación son:

**X $\alpha$** , [28] **VWN (Vosko, Wilk, Nusair)**, **Slater**, **GL (Gunnarson, Lundqvist)**. [29]

El segundo nivel de precisión es la **aproximación del gradiente generalizado (GGA)**. [25] Son funciones que hacen uso del gradiente de la densidad,  $\nabla\rho(r)$ , ya que la densidad electrónica de átomos y moléculas está lejos de ser homogénea; entonces se añade información acerca de  $\nabla\rho(r)$ . La energía de intercambio y correlación se expresa entonces como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho, \nabla\rho)d\vec{r} \quad (37)$$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (38)$$

Algunos funcionales formulados en la aproximación GGA, son:

**PBE (Perdew, Burke, Erzenhoff)** [30] calcula el intercambio y la correlación al igual que el funcional **PW91**, [31] **BLYP** [32] el intercambio se calcula con Beck y la correlación con LYP, **P86** [33] solo tiene intercambio.

El tercer nivel de precisión son los **funcionales meta-GGA** (meta se usa en el sentido de *más allá*). [26] Funcionales que junto a la densidad y al gradiente de la densidad, utilizan términos relacionados con el laplaciano de la densidad,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ . Para ser más concretos, incorporan la densidad de la energía cinética ( $\tau(\vec{r})$ ):

$$E_{XC}^{meta-GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau(\vec{r}))d\vec{r} \quad (39)$$

Algunos funcionales que usan la aproximación meta-GGA, son:

**TPSS (Tao, Perdew, Starovorov, Scuseria)** [34] utiliza  $\nabla^2\rho(r)$  y mejora la energía superficial en sólidos; **M05**, [35a] y **M06** [35c] (funcionales propuestos Minnesota por Donald Truhlar y colaboradores).

El cuarto nivel de precisión son los **funcionales hyper-GGA**, [27] los cuales contienen la energía de intercambio exacta como una parte de la total:

$$E_{XC}^{Hyper-GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho, \nabla\rho, \tau(\vec{r}), \varepsilon_x) d\vec{r} \quad (40)$$

Otros funcionales que no pertenecen a esta clasificación pero que son importantes porque mejoran las propiedades moleculares son los **funcionales híbridos**, presentados por Axel Becke en 1993. Estos funcionales mezclan en determinada proporción el intercambio exacto de HF ( $E_X^{HF}$ ) y DFT así como la correlación *ab initio*:

$$E_{XC} = AE_X^{HF} + BE_{XC}^{DFT} + CE_C^{ab\ initio} \quad (41)$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros cuyos valores oscilan entre 0 y 1, y  $B = 1 - A$ .

Algunos funcionales híbridos son: **B3LYP** (el 3 representa el número de parámetros que tiene este funcional), [36] **PBE0**, [37,38] **TPSSH**, [39] **M05-2X**, [35b] **M06-L**, [35d] **M06-2X**, [35d] **M06-HF**, [35e] **M08-HX**, [35f] **M08-SO** [35f] (tienen 54% de  $E_X^{HF}$ ), entre otros.

En esta tesis se usó el funcional **PBE0**, el cual tiene la forma:

$$a_x E_X^{HF} + (1 - a_x) E_X^{PBE} + (1 - a_c) E_C^{PBE} + a_c E_C^{MP2} \quad (42)$$

donde  $E_X^{HF}$  es el intercambio HF,  $E_X^{PBE}$  es el intercambio GGA,  $E_C^{PBE}$  es la correlación GGA, y  $E_C^{MP2}$  es la correlación MP2 (un término perturbativo evaluado con los orbitales obtenidos usando los tres primeros términos de la energía). Los parámetros  $a_x$  y  $a_c$  son determinados por argumentos físicos.

El aumento creciente de la potencia de cálculo ha permitido la difusión de todos estos métodos. Se han desarrollado numerosos algoritmos que permiten optimizar geometrías y hallar estados de transición o calcular propiedades. Son varios los paquetes de programas accesibles que incluyen una diversidad de opciones. Los más usados actualmente son el **GAUSSIAN** (este programa fue el que se empleó en esta tesis para el desarrollo de los cálculos), [40] el **ADF**, [41,42] el **TURBOMOLE**, [43-45] **GAMESS**, [46] y el **MOLCAS**. [47] GAUSSIAN es el más usado y fue desarrollado por Pople. Las versiones actuales han contado con la colaboración de un gran número de autores de diversos grupos. Aunque más recientemente, GAMESS y MOLCAS, éste último desarrollado por Roos y colaboradores, se han ido haciendo populares, centrándose el mayor interés de su utilización en los sistemas que requieran tratamiento de alto nivel de correlación como los estados excitados.

## 2.3 Conjuntos base.

Otro problema añadido al grado de precisión de los cálculos es que en la forma analítica de los orbitales atómicos, normalmente se emplean aproximaciones como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) o funciones base. En otras palabras, los orbitales atómicos y moleculares pueden ser obtenidos como combinación lineal de funciones base. Lo que se hace es aproximar los orbitales atómicos  $\chi_\alpha$  de la Ec. (14) por combinaciones lineales de funciones gaussianas ( $G_k$ ), cuyas integrales pueden ser evaluadas computacionalmente de manera eficiente: [48]

$$\chi_\alpha = \sum_{k=1}^M g_k G_k \quad (43)$$

Los términos  $g_k$  están predeterminados mediante ajuste.

Hay dos tipos de funciones base:

a) **Orbitales de Slater (STO):** [49]

$$f = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (44)$$

donde  $N$  es la constante de normalización,  $n$  es un número natural que actúa como número cuántico principal,  $\zeta$  es la carga efectiva del núcleo calculada con las reglas de Slater y  $r$  es la distancia del electrón al núcleo.

Los STO son funciones no-ortogonales.

b) **Orbitales tipo gaussianas (GTO):** [50]

$$g = Nx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (45)$$

Donde  $\alpha$  es una constante que determina la anchura de la función,  $N$  es la constante de normalización que depende de  $\alpha$ ,  $x$ ,  $y$ , y  $z$  son las coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo y  $l$ ,  $m$ , y  $n$  son números naturales que proporcionan el mismo comportamiento angular que los orbitales moleculares.

Una forma de clasificar las funciones base es, de acuerdo con el Premio Nobel de Química 1998 y fundador del Gaussian, John Pople, (esta nomenclatura es la que se utilizó en esta Tesis):

a) **Conjuntos de base mínima.**

Contienen el mínimo número de funciones base requeridas para cada átomo. Estos conjuntos usan orbitales de tipo atómico de tamaño fijo. La base STO-3G [51] es la mínima base posible y usa tres gaussianas, esta base aproxima orbitales de tipo Slater con funciones gaussianas.

b) **Conjuntos de valencia dividida.**

La primera forma en que una base puede hacerse mayor es incrementar el número de funciones base por átomo. Los conjuntos base de valencia dividida, tales como 3-21G [52a], 6-31G, [52b] (este conjunto base fue el que se

empleó para llevar a cabo los cálculos en esta Tesis), 6-311G, [52c] tienen dos o más tamaños de funciones base por cada orbital de valencia.

c) **Funciones de polarización.**

Los conjuntos de base dividida permiten cambiar el tamaño de los orbitales, pero no cambia su forma. Así, las funciones de polarización remueven esta limitación al adicionar orbitales con momento angular más allá del que es requerido para la descripción del estado basal de cada átomo. Por ejemplo, los conjuntos de base polarizada agregan funciones *d* a los átomos de carbono y funciones *f* a los metales de transición. El conjunto de base 6-31G\* indica al conjunto de base 6-31G con funciones *d* agregadas a los átomos pesados y el conjunto de base 6-31G\*\* agrega funciones *d* a los átomos pesados y funciones *p* a los átomos de hidrógeno.

d) **Funciones difusas.**

Las funciones difusas son funciones tipo *s* o *p* que permiten a los orbitales ocupar una gran región en el espacio. Estas funciones son importantes para sistemas cuyos electrones están relativamente lejos del núcleo: moléculas con pares libres, aniones, dímeros con enlace de hidrógeno, sistemas en estados excitados, entre otros. El conjunto de base 6-31+G(*d*) agrega una función difusa a los átomos pesados, y la versión con doble más, 6-31++G(*d*), agrega una difusa a los átomos de hidrógeno.

Otras funciones base son los **conjuntos base de valencia polarizada consistentes con la correlación** propuestos por **Dunning y Huzinaga**. [53] La nomenclatura de estas bases es cc-pVXZ (*X* = D=doble, T=triple, Q=cuadruple, etc). Corresponden a conjuntos bases generalmente contraídos de [3*s*2*p*1*d*], [4*s*3*p*2*d*1*f*], [5*s*4*p*3*d*2*f*1*g*], y [6*s*5*p*4*d*3*f*2*g*1*h*], [54] respectivamente, para los átomos de la primera fila. Los **conjuntos bases consistentes a la correlación aumentados con funciones difusas** adicionales han sido derivados por Kendall [55] y son denotados por aug-cc-pVXZ (aug= funciones difusas). La *p* en la nomenclatura de estas funciones indica que todas incluyen funciones de polarización.



Al haber elementos pesados como los metales de transición, las tierras raras y otros elementos de la quinta y sexta filas, los electrones más cercanos al núcleo en estos átomos se mueven a velocidades casi cercanas a la luz y muy diferentes a las de los electrones de valencia, que son apantallados por los primeros. Por tanto, se deben usar conjuntos base especiales, que puedan tomar en cuenta los efectos relativistas, es decir, obtener las energías de los electrones internos o del *core*, los cuales se basan en la aproximación del *core* congelado. Esta aproximación se deriva de la ecuación de Phillips-Kleinman. [56] A los conjuntos base derivados de esta manera se les conoce como **pseudopotenciales (PP)**. Para  $Z > 30$  los efectos relativistas en los electrones internos son importantes. Estos pseudopotenciales ya incluyen correcciones aproximadas para los efectos relativistas. En el programa Gaussian se han implementado algunos conjuntos base que incluyen pseudopotenciales estándar como **LANL1**, **LANL2** o **SDD**. El pseudopotencial que se empleó para los cálculos relativistas de esta Tesis fue el **LANL2DZ**. [57]

## 2.4 Cálculos en fase solvente.

Durante los últimos años se ha realizado un considerable esfuerzo en la elaboración de métodos teóricos que permitan el acercamiento de la química cuántica al límite de la precisión experimental en fase gas. Sin embargo, en el mundo de la química experimental lo más habitual es trabajar en disolución. En un gran número de sistemas moleculares, el medio de reacción juega un papel fundamental, ya que puede llegar a modificar la estructura molecular y electrónica, y la reactividad de un compuesto químico.

Por tanto, se han invertido esfuerzos en el desarrollo de estrategias computacionales que permitan la utilización conjunta de métodos *ab initio* y modelos de solvatación en el estudio de un sistema molecular. [58]

Distintos modelos de solvente pueden referirse a una descripción explícita [59-63] o implícita (analítica) [64] del disolvente. El costo computacional relativamente alto de los modelos explícitos hace que los modelos más utilizados sean los implícitos. Así mismo, en la mayoría de los modelos implícitos, el disolvente se trata como un continuo sin estructura con ciertas propiedades dieléctricas e interfaciales. [65-69] Los modelos implícitos, sin embargo, no son capaces de describir interacciones químicas específicas entre el soluto y el disolvente, por ejemplo, la formación de enlaces de hidrógeno. De esta manera cuando es importante tener en cuenta estas interacciones solvente-soluto, se emplea el modelo explícito, en el cual es necesario la inclusión específica de algunas moléculas reales de disolvente junto con la molécula de soluto de interés y calcular todo el sistema como un clúster o supermolécula, junto con el dieléctrico continuo.

Los modelos de disolvente implícito suelen desacoplar las interacciones polares (o electrostáticas) y las interacciones no polares (o apolares):

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{polar} + \Delta G_{apolar} \quad (46)$$

Por lo que la contribución polar es generalmente aproximada a través de la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB) [70-72] o más simplificado mediante el uso del modelo Generalizado de Born (GB). [73-76] Por otra parte, la contribución no polar es a menudo estimada por la superficie de acceso al disolvente (SASA), un argumento basado en la teoría de partículas escaladas (SPT): [77,78]

$$\Delta G_{apolar} = \gamma A + c \quad (47)$$

donde  $\gamma$  es un parámetro de tensión superficial obtenido mediante el ajuste de energías libres de hidratación experimental de hidrocarburos lineales saturados,  $A$  se refiere a SASA, y  $c$  es una constante que corresponde a la energía libre en el vacío.

El modelo comúnmente más usado para llevar a cabo cálculos de solvatación es el **modelo del continuo polarizable (PCM)** desarrollado originalmente por Tomasi, Miertus y Scrocco. [79] En este modelo el solvente es tratado como un dieléctrico continuo infinito, mientras que el soluto se localiza en una cavidad molecular obtenida en términos de esferas entrelazadas localizadas alrededor de cada átomo del soluto. A este procedimiento también se le conoce como generador de poliedros (GELPOL), [80] y garantiza que la cavidad mantiene la forma real de la molécula. A este modelo se le han hecho varias reformulaciones, como: **IEF-PCM** [81-84] que incluye el protocolo del formalismo de la ecuación integral, y **D-PCM** [85-87] (este modelo es la versión dieléctrica de PCM).

Otro modelo de solvatación es el **modelo COSMO** [88] y sus derivados. Este modelo es una variante del método PCM. En este modelo las cargas superficiales y los potenciales debido al soluto sobre la superficie de un conductor son definidas con magnitud igual a cero, lo cual genera una condición límite cuando se determinan las cargas superficiales.

En esta tesis se empleó el **modelo de densidad de solvatación (SMD)** de Truhlar y colaboradores. [89] Este modelo tiene la ventaja de estar parametrizado para más de 100 disolventes. Es un modelo de solvatación universal, en el sentido que denota su aplicabilidad a cualquier soluto cargado o no cargado en cualquier disolvente o medio líquido para el cual se conocen unos pocos descriptores clave (Ec. 48). Es más refinado en el sentido de que se asigna semiempíricamente una tensión superficial atómica a cada átomo de una molécula en base a su número atómico y su entorno intramolecular (es decir, basado en su número atómico y la geometría del soluto). Entonces, la transferencia de energía libre estándar de la fase gaseosa a la fase condensada se puede dividir de la siguiente manera:

$$\Delta G_S^\circ = \Delta G_{ENP} + G_{CDS} + \Delta G_{conc}^\circ \quad (48)$$

El subíndice ENP denota los componentes electrónicos (E), nuclear (N) y polarización (P) de la energía libre. Si se asume que la geometría es la misma en fase gas y en fase líquida no se toma en cuenta el componente nuclear (N).

El subíndice CDS está asociado con el cambio de energía libre vinculado con la cavidad del disolvente (C), cambios en la energía de dispersión (D), y posibles cambios en la estructura del disolvente local (S). El último término de la ecuación explica el cambio de concentración entre el estado estándar de fase gaseosa con el estado estándar de fase líquida (si se emplea la misma concentración para ambos estados, este término entonces es cero). El modelo SMD ha presentado buen desempeño para modelar moléculas neutras en disolvente acuoso. Otra aplicación exitosa del modelo SMD fue la predicción de la separación de fases. [90] Sin embargo, se debe enfatizar que estas pruebas fueron restringidas a moléculas neutras.

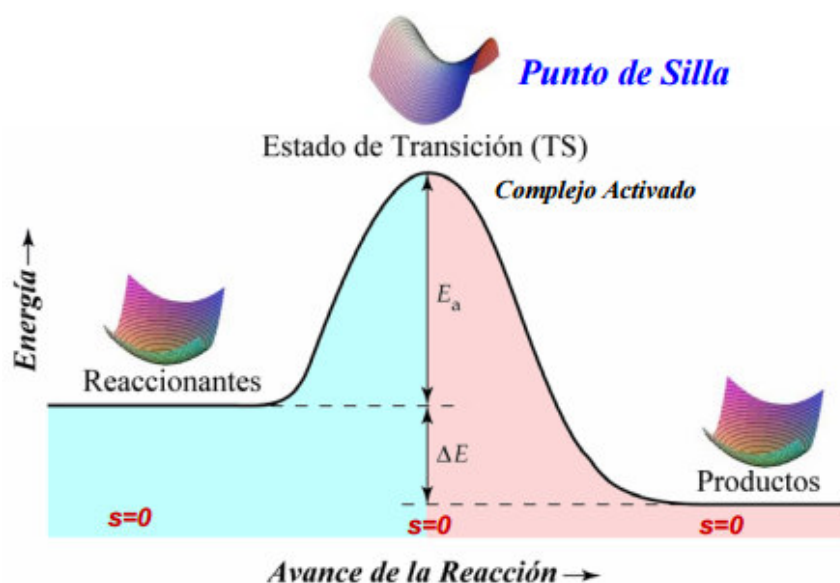
## 2.5 Teoría convencional del estado de transición.

La **Teoría del estado de transición** presupone que la aproximación de Born-Oppenheimer es válida, es decir, que los movimientos nucleares y electrónicos pueden separarse por tener lugar en dos escalas de tiempo muy diferentes entre sí. La teoría convencional está ligada al concepto de estructura del estado de transición de una hipersuperficie de energía potencial resultante de la aproximación de Born-Oppenheimer. James Mciver y Andrew Komornicki definen la estructura del estado de transición como el punto que cumple las siguientes cuatro condiciones: [91]

- i. Es un punto estacionario, es decir, de gradiente cero.
- ii. La matriz de constantes de fuerza en el punto debe tener un único valor propio negativo.
- iii. Debe ser el punto de más alta energía potencial en una línea continua que conecte reactivos y productos.

- iv. Debe ser el punto de menor energía potencial que cumpla las anteriores tres condiciones.

Debido a las dos primeras condiciones matemáticas, la estructura del estado de transición recibe el nombre de punto silla (de montar) de orden uno. Para estudiar la dinámica de una reacción química hay que emplear el concepto del estado de transición. Así, el estado de transición convencional es realmente una hipersuperficie en el espacio de las configuraciones nucleares, la llamada superficie de división, que pasa por el punto silla de primer orden y divide la hipersuperficie de energía potencial de la reacción en dos partes: la hemi-hipersuperficie del lado correspondiente a los reactivos y la hemi-hipersuperficie correspondiente a los productos (**Figura 15**). A partir de aquí, se utilizará el término estado de transición equivalente a la superficie de división, reservando el término estructura del estado de transición para designar el punto silla de orden uno, que no es más que un punto particular de la superficie de división.



**FIGURA 15.** Superficie de energía potencial para una reacción exotérmica. Figura obtenida de la siguiente página web: <http://www.agalano.com/Cursos/Cinet/P8-TST.pdf>, consultada el 26/07/2017.

De acuerdo con esta **Figura 15**, tenemos que  $E_a$  corresponde a la energía de activación, la cual es la energía mínima requerida para efectuar una reacción química, y puede considerarse como una barrera energética que hay que vencer para que se pueda llevar a cabo la reacción.  $\Delta E$  es el cambio de la energía de los reactivos menos los productos.

## 2.6 Energy span model.

Otro concepto que empleamos en la tesis para calcular la barrera de energía total, que define el paso o, mejor dicho, el estado determinante de reacción, dentro de un diagrama de energía es el **energy span model** ( $\delta E$ ). [92] Este término fue acuñado por Amatore y Jutand. [93] La definición de  $\delta E$  deriva a partir de la ecuación de Arrhenius, en donde la velocidad de reacción es:

$$r = [C_a]Ae^{-E_a/RT} \quad (48)$$

siendo  $C_a$  la especie activa (el intermediario anterior al estado de transición determinante de la reacción). La concentración de la especie activa está dada por su distribución de Boltzmann (la cual dice que, si la energía asociada con algún estado de un sistema es  $\varepsilon$ , entonces la frecuencia con la cual ocurre ese estado es proporcional a  $e^{-\varepsilon/KT}$ , siendo  $K$  la constante de Boltzmann) relativo al intermediario más bajo, entonces:

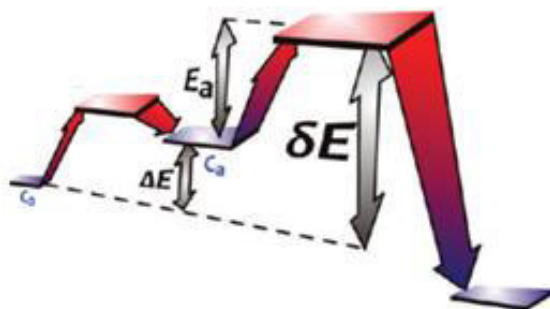
$$[C_a] = [C_o]Ae^{-\Delta E/RT} \quad (49)$$

Insertando la EC. (48) en la Ec. (49) tenemos:

$$r = [C_o]Ae^{-(E_a+\Delta E)/RT} \quad (50)$$

$$\delta E = E_a + \Delta E \quad (51)$$

$\delta E$ , de acuerdo con este modelo (**Figura 16**) se define como la diferencia de energía entre el estado de transición más alto en energía en todo el diagrama de energía - llamado **estado de transición determinante o ETD**- y el intermedio más bajo en energía a la izquierda del ETD -llamado **intermediario determinante o ID**-.



**Figura 16.** Definición de *Energetic Span* ( $\delta E$ ). [92]

Ciertamente, la derivación matemática de este modelo es una simplificación de la frecuencia de recambio (TOF, la velocidad de reacción en catálisis) que nos dice exactamente, para el nivel de teoría especificado, cuánta temperatura, tiempo de reacción o el calor necesario ( $\Delta H^{\ddagger}_{total}$ ) o el trabajo que hace el sistema ( $\Delta G^{\ddagger}_{total}$ ) para llevar a cabo la reacción de cabo a rabo.

Habiendo definido las herramientas computacionales usadas en este trabajo, procederemos a explicar la metodología llevada a cabo para obtener los resultados y la discusión presentados en esta Tesis.

## Referencias del Capítulo II

- [1] Pogosyan G. S., Vicent L. E., Wolf K. B. *Revista mexicana de Física* **2005**, 51, 18-22.
- [2] Levine I. R. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5<sup>ta</sup> ed., New York **2001**, 1-5.
- [3] Zerner M. C. J., *Chem. Phys.* **1975**, 62, 7, 2788-2792.
- [4] Zerner M. C., Lipkowitz K. B., Boyd, D. B., *VCH Publishing: New York* **1991**, 2, 313- 366.
- [5] Tersoff, J. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 6991-6705.
- [6] Tersoff, J. *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 9902-9907.
- [7] Brenner, D. W. *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 9458-9460.
- [8] Brenner, D. W.; Shenderova, O. A.; Harrison, J. A.; Stuart, S. J.; Ni, B.; Sinnott, S. B. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 783-792.
- [9] Brenner, D. W., *Phys. Status Solidi B* **2000**, 217, 23-27.
- [10] Steinfeld J. I., Hase W., Francisco J., *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, the University of Michigan **1999**.
- [11] Born M., Oppenheimer R., *Ann. Physik* **1927**, 84, 457-462.
- [12] a) Hartree D. R., Hartree W., *Proc. Roy. Soc.* **1935**, a150, 9-11. b) Fock V. *Physik* **1930**, 61, 126-132.
- [13] Szabo A., Ostlund N. S., *Modern Quantum Chemistry*, McGrawHill, Waterloo, Ontario **1982**.
- [14] a) Pople J. A., Santry D. P., *Rev. Comput. Chem.* VCH Publishers, Vol. 5, **1994**. b) Crawford T. D., Schaefer H. F. III, *Rev. Comput. Chem.* Willey-VCH, Vol. 14, **2000**.
- [15] Lewars E. *Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Springer, 2<sup>nd</sup> ed., Peterborough, Ontario Canada **2011**.
- [16] a) Parr. R. G., *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1499-1502. b) Pariser R., *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 568-570.
- [17] Hoffmann R., *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397-1410.
- [18] a) Pople J. A., Segal G. A., Santry D. P., *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S129. b) Pople J. A., Beveridge D. L., Dobosh P. A., *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026-2033. c) Pople J. A., Segal G. A., *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, S136. d) Pople J. A., Segal G. A., *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3289-3294.
- [19] Dreizler R. M., *Density Functional Methods in Physics* **1983**, 123, 11-34.
- [20] a) Thomas L. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1926**, 23, 542-548. b) Drude P., *Annalen der Physik* **1900**, 3, 369-371.
- [21] Dirac P. A. M., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376-382.
- [22] Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev.* **1984**, 136, 864-867.
- [23] Kohn W., Sham L. J., *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133-1137.
- [24] a) von Barth U., Hedin L., *J. Phys. C.* **1972**, 5, 1629-1634. b) Gunnarsson O., Lundqvist B. I., *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 4274-4281. c) Oliver L., Perdew J. P., *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 397-343.
- [25] Perdew J. P., Yue W., *Phys. Rev. B* **1983**, 29, 2310-2315.
- [26] a) Kurth S., Perdew J. P., Blaha P., *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 75, 889-894. b) Grüning M., Gritsenko O. V., Baerends E. J., *J. Chem. Phys. A* **2004**, 108, 4459-4462. c) Filatov M., Thiel W., *Phys. Rev. A* **1998**, 57, 189-192.
- [27] Zhao Y., Lynch B. J., Truhlar D. G., *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4786-4792.
- [28] Slater J. C., *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: Self-Consistent Field for Molecular and Solids*, McGraw-Hill, New York, **1974**.
- [29] Vosko S. J., Wilk L., Nusair M., *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1204.
- [30] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3870.
- [31] Perdew J. P., Wang Y., *Y. Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13252.
- [32] Becke A. D., *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3103.



- [33] Perdew J. P., *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822-8832.
- [34] Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N.; Scuseria G. E., *Phys Rev Lett* **2003**, 91, 146401.
- [35] a) Zhao Y., Schultz N. E., Truhlar D. G., *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 161103. b) Zhao Y., Schultz N. E., Truhlar D. G., *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 364-367. c) Zhao Y., Truhlar D. G., *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215-217. d) Zhao Y., Truhlar D. G., *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101. e) Zhao Y., Truhlar D. G., *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13126-13134. f) Zhao Y., Truhlar D. G., *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1849-1853.
- [36] Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11636.
- [37] Ernzerhof M., Scuseria G. E., *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5037.
- [38] Adamo C., Barone V., *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6166.
- [39] Staroverov V. N., Scuseria G. E., Tao J., Perdew J. P., *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129-12134; *ibid*, **2004**, 121, 11507-11520.
- [40] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel, H. B.; Scuseria G. E., Robb, M. A., Cheeseman J. R., Scalmani, G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam M. J., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A.; Salvador, P.; Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D.; Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [41] Baerends E. J., Ellis D. E., Ros P., *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41-53.
- [42] Baerends E. J., Ros P., *Chem. Phys.* **1973**, 2, 52-57.
- [43] Mulliken R. S., *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 833-842.
- [44] Ehrhardt C., Ahhichs R., *Theoret. Chim. Acta* **1985**, 68, 231-235.
- [45] Fletcher R., *en: Numerical methods for unconstrained optimization*, ed. W. Murray (Academic Press, New York, **1972**), y otras referencias contenidas ahí.
- [46] Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A., *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347-1363.
- [47] Andersson K., Barysz M., Bernhardsson A., Blomberg M. R. A., Cooper D. L., FÜlscher M. P., de Graaf C., Hess B. A., Karlström G., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Nakajima T., Neogrady P., Olsen J., Roos B. O., Schimmelpfennig B., SchÜtz M., Seijo L., Serrano-Andrés L., Siegbahn P. E. M., Stålring J., Thorsteinsson T., Velyazov V., Widmark P.-O., *MOLCAS Version 5.4*, Dept. of Theor. Chem., Chem. Center, Univ. of Lund, P.O. Box 124, S-221 00 Lund, Sweden, Lund, **2002**.
- [48] Henne W. J., Radom L., Schleyer P. v. R., Pople J. A., *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, **1986**.
- [49] Slater J. C., *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57-62.
- [50] Boys S. F., *Proc. Roy. Soc. A* **1950**, 200, 542-545.
- [51] a) Hehre W. J., Stewart R. F., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657-2662. b) Hehre W. J., Ditchfield R., Stewart R. F., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2769-2774.

- [52] a) Binkley J. S., Pople J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102,939-945. b) Henre W. J., Ditchfield R., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2262. c) Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650-655.
- [53] Dunning T. H., *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 716-721.
- [54] Raffanetti R. C., *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 4452-4457.
- [55] Kendall R. A., Dunning T. H., Harrison R. J., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796-6802.
- [56] Phillips J. C., Kleinman L., *Phys. Rev.* **1959**, 116, 287-293.
- [57] Wadt W. R., Hay P. J., *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270-275.
- [58] a) Tapia O., Bertrán J., *Solvent Effects and Chemical Reactivity* Kluwer, Dordrecht, **1996**. b) Ruiz-López M. F., Rivail J. L. *Encyclopedia of Computational Chemistry* Wiley, (New York), **1998**, 437.
- [59] Caleman C., van Maaren P. J., Hong M., Hub J. S., Costa L. T., van der Spoel D., *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 61-72.
- [60] Hub J. S., Caleman C., van der Spoel D., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9537-9545.
- [61] Duffy E., Jorgensen W., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2878-2888.
- [62] Chebil L., Chipot C., Archambault F., Humeau C., Engasser J. M., Ghoul M., Dehez F., *J. Phys. Chem. B.* **2010**, 114, 12308-12313.
- [63] Zhang J., Tuguldur B., van der Spoel D. J., *J. Chem. Inf. Model.* **2015**, 55, 1192-1201.
- [64] Zhang J., Tuguldur B., van der Spoel D. J., *J. Chem. Inf. Model.* **2016**, 56, 819-820.
- [65] Chen J., Brooks C. L., Khandogin J., *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2008**, 18, 140-148.
- [66] Tomasi J., Persico M., *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027-2094.
- [67] Orozco M., Luque F. J., *J. Chem. Rev.* **2000**, 100, 4187-4226.
- [68] Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999-3094.
- [69] Ren P., Chun J., Thomas D. G., Schnieders M. J., Marucho M., Zhang J., Baker N. A., *Quart Rev. Biophys.* **2012**, 45, 427-491.
- [70] Davis M. E., McCammon J. A., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 509-521.
- [71] Honig B., Nicholls A., *Science* **1995**, 268, 1144-1149.
- [72] Baker N. A., Sept D., Joseph S., Holst M. J., McCammon J. A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, 98, 10037-10041.
- [73] Still W. C., Tempczyk A., Hawley R. C., Hendrickson T., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6127-6129.
- [74] Qiu D., Shenkin P. S., Hollinger F. P., Still W. C., *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3005-3014.
- [75] Hawkins G. D., Cramer C. J., Truhlar D. G., *J. Phys. Chem. A* **1996**, 100, 19824-19839.
- [76] Schaefer M., Karplus M., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1578-1599.
- [77] Onufriev A., Bashford D., Case D. A., *Proteins* **2004**, 55, 383-394.
- [78] Pierotti R. A., *Chem. Rev.* **1976**, 76, 717-726.
- [79] Stillinger F. H., *J. Solut. Chem.* **1973**, 2, 141-158.
- [80] a) Miertus S., Scrocco-Tomasi J., *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117-124. b) Miertus, S.; Tomasi J., *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239-243. c) Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 327-329. d) Amovilli C., Barone V., Cammi R., Cancès E., Cossi M. Mennucci B., Pomelli C. S., Tomasi J., *Advances in Quantum Chem.* **1998**, 32, 227-249.
- [81] Pascual-Ahuir J. L., Silla E., Tunón I., *J. Comput. Chem.* **1994**, 15, 1127-1132.
- [82] Mennucci B., Tomasi J., *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5151-5155.
- [83] Mennucci B., Cancès E., Tomasi J., *J. Chem. Phys.* **1997**, 101, 10506.
- [84] Tomasi J., Mennucci B., Cancès E., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, 255, 327-331.
- [85] Miertus S., Scrocco E., Tomasi J., *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117-119.
- [86] Miertus S., Tomasi J., *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239-243.

- [87] Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 327-333.
- [88] Klamt A., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224-2235.
- [89] Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G., *J. Phys. Chem. B.* **2009**, 113, 6378-6398.
- [90] Pliego Jr. J. R., *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, 26, 1737-1742.
- [91] a) McIver Jr. J. W., Komornicki A., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2625-2631. 6) McIver Jr. J. W. Jr. Komornicki A., *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 10, 303-307. c) Komornicki A., McIver Jr. J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 4512-4516.
- [92] a) Kozuch S., Shaik S., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3355-3365. b) Kozuch S., Shaik S., *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 6032-6041. c) Kozuch S., Shaik S., *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 101-110. d) Uhe A., Kozuch S., Shaik S., *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 978-985. e) Kozuch S., *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 795-815. f) Kozuch S., *In Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis*, Ananikov V. P., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; pp 217-248.
- [93] Amatore C., Jutand A., *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 254-278.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1 Reactivos usados en esta tesis.

L-Lactida (L-LA), acetato de bismuto, citrato de bismuto, subsalicilato de bismuto, D,L-Lactida, 1-octanol, adquiridos de Aldrich y usados sin previa purificación.

### 3.2 ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.

Se llevaron a cabo las polimerizaciones de manera directa (monómero-catalizador), entre la L-LA con cada uno de los catalizadores de bismuto. Esto con la finalidad de ver si por si solos cada uno de los catalizadores pueden polimerizar a la L-LA, sin la presencia de un iniciador (1-octanol). La reacción fue efectuada en un matraz balón de fondo redondo de 25 mL secado previamente. En una reacción típica el monómero (L-LA, 20 mmol, 2.88 gramos), y los compuestos de bismuto (C<sub>Bi</sub>) fueron agregados al matraz por separado. Es decir, se llevó a cabo la reacción de la L-LA con cada uno de estos catalizadores, empleando diferentes cantidades molares de catalizador. Inicialmente se usó 1 mmol que en masa equivale a: con acetato de bismuto 0,386 gramos, con citrato de bismuto 0,398 gramos y con subsalicilato de bismuto 0,362 gramos. Después empleamos 0,1 mmol que corresponde a: 0,039 gramos de acetato de bismuto, 0,040 gramos de citrato de bismuto y 0,036 gramos de subsalicilato de bismuto. Además, se llevó a cabo la reacción con 0,5 mmol de acetato de bismuto que equivale a 0,193 gramos. Con los demás catalizadores no se efectuó esta reacción porque obtuvimos los mismos resultados a altas y bajas concentraciones de catalizador, como se muestra en la sección 5 (Tabla R8). Las razones molares se presentan en la **Tabla 1**. Se llevó a reacción la L-LA con cada catalizador en un matraz balón de fondo redondo. Este fue sellado por medio de una septa y fueron calentados con agitación a 170 °C por dos horas en un baño de aceite. El **Esquema 17** muestra como fue montado este sistema. Después de las dos horas de reacción se tomó una alícuota del crudo, y el monómero remanente en la parte superior del matraz fue removido por disolución

con cloroformo para extraerlo del matraz y vaciarlo en un vial de 10 mL. El peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ) y la conversión (del crudo de reacción (CR)) fueron obtenidos por RMN  $^1\text{H}$ .



**Esquema 17.** Imagen general de como montamos la reacción para llevar a cabo la polimerización de la L-LA.

**Tabla 1.** Razones molares empleadas para la ROP de la L-LA a partir de las cantidades molares empleadas de catalizador.

L-LA	Cantidades en mmol de L-LA y catalizadores			Razón molar L-LA/Cat.
	Bi(Ac) <sub>3</sub>	BiCitrato	BiSub	
20	1	1	1	20
20	0,1	0,1	0,1	200
20	0,5			40

### 3.3 ROP de la D,L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.

Se llevaron a cabo las polimerizaciones de manera directa (monómero-catalizador), entre la D,L-LA con cada uno de los catalizadores propuestos. Esto con la finalidad de ver si por si solos cada uno de los catalizadores pueden polimerizar a la L-LA, sin la presencia de un iniciador (1-octanol). La reacción fue efectuada en un matraz balón de fondo redondo de 25 mL, secado previamente. Se emplearon 20 mmol de D,L-LA que equivalen a 2,88 gramos, y de catalizador

únicamente 1 mmol. Esta cantidad molar en masa para cada uno de los catalizadores equivale a: 0,386 gramos con acetato de bismuto, 0,398 gramos con citrato de bismuto y 0,362 gramos con subsalicilato de bismuto, siendo la razón molar D,L-LA/catalizador = 20. Se llevaron a reacción la D,L-LA y los catalizadores por separado en el matraz. Este fue sellado por medio de una septa y fueron calentados con agitación a 170 °C por dos horas en un baño de aceite, como se muestra en el **Esquema 17**. Después de las dos horas de reacción se tomó una alícuota del crudo, y el monómero remanente en la parte superior del matraz fue removido por disolución con cloroformo para extraerlo del matraz y vaciarlo en un vial de 10 mL. El peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ) y la conversión (del crudo de reacción (CR)) fueron obtenidos por RMN  $^1\text{H}$ .

### **3.4 ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = 1-octanol)**

Las polimerizaciones se efectuaron de manera directa (monómero-catalizador-co-iniciador). La reacción se realizó en un matraz balón de fondo redondo de 25 ml secado previamente. L-LA (20 mmol, 2,88 gramos), catalizadores de bismuto: acetato de bismuto (1 mmol, 0.386 gramos), citrato de bismuto (1 mmol, 0.398 gramos), subsalicilato de bismuto (1 mmol, 0.362 gramos), iniciador: 1-octanol (10 mmol, 0.2605 gramos), con una razón molar L-LA/catalizador = 20, 100 y L-LA/1-Octanol = 10, 50, respectivamente. La reacción se efectuó en un matraz balón de fondo redondo, a 170 °C con agitación durante el tiempo de reacción de dos horas en un baño de aceite de silicón, todo montado como se observa en el **Esquema 17**. Después de la polimerización el monómero remanente en la parte superior del matraz fue removido por disolución con cloroformo para extraerlo del matraz y vaciarlo en un vial de 10 mL. El polímero fue disuelto en cloroformo y cristalizado en metanol frío, dejando secar el polímero a temperatura ambiente. El

peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ) y la conversión (CR) fueron obtenidos por RMN  $^1\text{H}$ .

### 3.5 Mediciones.

Los espectros de RMN de protón fueron obtenidos a temperatura ambiente (de 100 a 200 mg de muestra en 0,75 mL) en el equipo de resonancia de 500 MHz. Se empleó como solvente cloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ). El desplazamiento químico ( $\delta$ ) en los espectros fue referenciado respecto a la señal del solvente a  $\delta$  7,26. El peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ) fue obtenido por RMN  $^1\text{H}$  mediante la ecuación  $M_n(\text{RMN}) = M_w(M)(DP(\text{RMN}) + M_w(\text{H}_2\text{O}))$ ;  $DP(\text{RMN}) = I_{pol}/I_{ter} + 1$ , donde  $M_w$  es el peso molecular del monómero lactona (M) o agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).  $I_{pol}$  y  $I_{ter}$  representan las integrales obtenidas por RMN  $^1\text{H}$  del polímero (5,16 ppm [ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ]) y el grupo terminal (4,36 ppm [ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ]), respectivamente. El porcentaje de conversión fue obtenido por RMN  $^1\text{H}$  de la ecuación  $conv (\%) = [I_{pol}/(I_{pol} + I_{mon})] \times 100$ , donde  $I_{pol}$  y  $I_{mon}$  representan las integrales por RMN  $^1\text{H}$  del polímero (5,16 ppm [ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ]) y el monómero (4,20 ppm [ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ]), respectivamente.



# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS COMPUTACIONALES

A continuación, se presentan los mecanismos de reacción propuestos para llevar a cabo el estudio de la etapa de iniciación de la CIROP de la L-LA con los catalizadores de bismuto propuestos: acetato de bismuto, citrato de bismuto y subsalicilato de bismuto, con el fin de comparar su reactividad. Estos cálculos se realizaron de acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo 2, a partir de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), empleando el nivel de teoría **PBE0/6-31G(d)** implementado en el paquete computacional **Gaussian 09**. Todas las energías mostradas en la discusión de los resultados se obtuvieron en **energías libres de Gibbs ( $\Delta G$ )** a 25 °C.

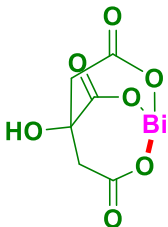
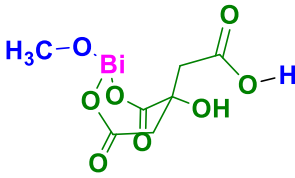
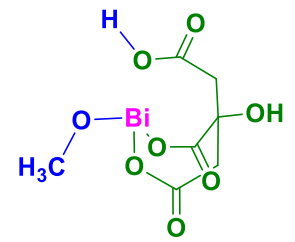
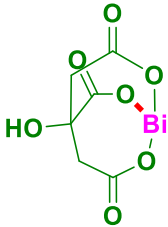
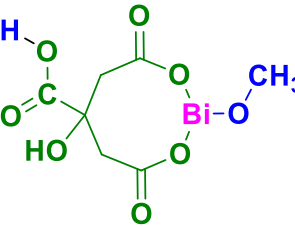
#### **4.1. Estudio Computacional de la ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).**

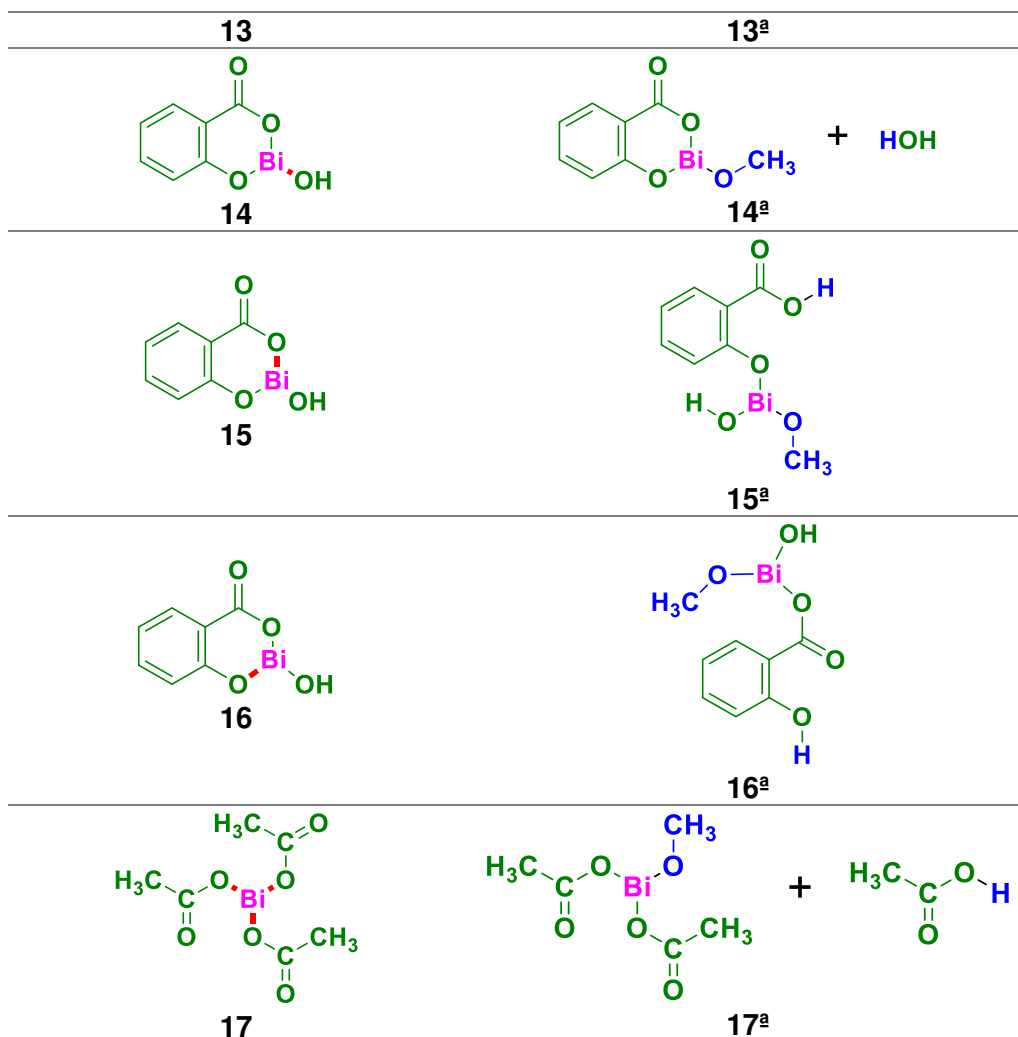
El mecanismo por apertura de anillo de una lactona (L-Lactida) vía rompimiento del enlace OC-O mediante catálisis por compuestos tipo ácidos de Lewis consiste en debilitar al carbonilo de la lactona. La inserción de un grupo alcóxido (RO-) del alcohol al carbonilo de la lactona ha tenido dos connotaciones. La primera ruta, y que es la más general aplicada a alcóxidos, procede mediante la reacción de transferencia, la cual ha sido explicada en el Capítulo 1. Respecto a la utilización de alcoholes como iniciadores en la polimerización por apertura de anillo, los autores Albertsson y Svensson reportaron el estudio teórico, puntualizado en la Sección 1.4 (**Esquema 16**).

La primera incursión hacia el estudio de la reactividad de los compuestos de bismuto en la ROP de la L-LA se llevó a cabo empleando como co-iniciador al metanol. En base al **Esquema 4** del Capítulo 1 se propusieron siete mecanismos de reacción con cada uno de los catalizadores, de acuerdo con las distintas zonas reactivas que presentan estos compuestos de bismuto, una vez que reaccionan con

el metanol para formar la especie reactiva: un alcóxido de bismuto. El citrato de bismuto presenta dos enlaces Bi-O equivalentes (**12**), y otro que es diferente por no tener un puente metilénico al carbono cuaternario central (**13**), que generan tres alcóxidos (**12a**, **12b**, **13a**), siendo el alcóxido **12b** un rotámero del **12a**. El subsalicilato de bismuto presenta tres posibilidades dado cada uno de sus tres enlaces Bi-O diferentes (**14**, **15**, **16**) generando los respectivos alcóxidos (**14a**, **15a**, **16a**). Y, por último, en el acetato de bismuto los tres enlaces Bi-O son equivalentes (**17**), por tanto, se forma un sólo alcóxido (**17a**, **Tabla R2**). Este estudio inicial lo hemos hecho con la finalidad de encontrar la ruta de reacción, para cada catalizador, que energéticamente presente la barrera de energía total (o *Energy Span* ( $\delta E$ )) más baja.

**Tabla R2.** Todas las posibles maneras de reaccionar de los catalizadores de bismuto estudiados para polimerizar a la L-LA a partir de la reacción de transferencia entre el catalizador y el alcohol (metanol).

Enlace que se rompe (en rojo) en los catalizadores de Bi empleados para efectuar la ROP de la L-LA.	Alcóxidos de Bi formados a partir de la reacción catalizador + metanol (en azul).
 <p style="text-align: center;"><b>12</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>12a</b></p>  <p style="text-align: center;"><b>12b</b></p>
	



Al tiempo que tarda cada reacción para llevar a cabo éste primer paso de reacción, que sirve para preparar al catalizador para iniciar la polimerización, se le llama tiempo (etapa) de inducción (el cual depende energéticamente de la barrera de reacción de este paso). En las siguientes secciones daremos a conocer cuál es la vía de reacción preferida para cada catalizador de bismuto, así como su posterior reacción con la L-LA.

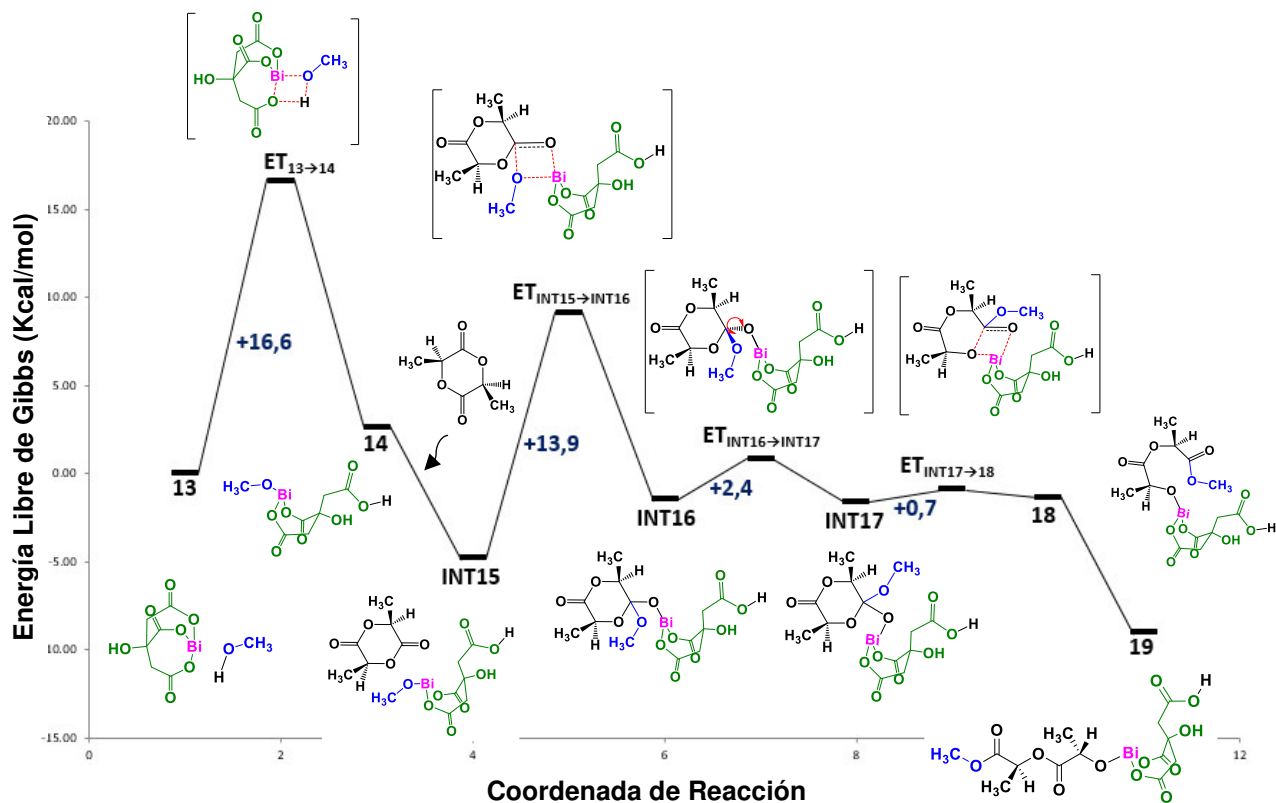
### 4.1.1 Mecanismos de reacción propuestos para la ROP de la L-LA catalizada con citrato de Bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).

A continuación, se describe el mecanismo de reacción propuesto con el citrato de Bismuto (**12**), que en presencia del metanol genera el alcóxido de bismuto **12a**, siendo esta conformación la más favorecida para catalizar a la L-LA, con respecto al rotámero **12b** (**Apéndice I, Figura 26**) por 4,9 Kcal/mol, y al alcóxido **13a** (**Apéndice I, Figura 27**) por 10,7 Kcal/mol (la diferencia energética corresponde a la resta entre valores  $\delta E$  obtenidos en cada perfil de energía, empleando energías libres de Gibbs  $\Delta(\Delta G)$ ). Ambos valores representan velocidades de reacción 100,000 veces o mucho más lentas en comparación a la vía de reacción por **12a** y, por tanto, nos referiremos brevemente a ellas al final de cada Sección. El lector puede encontrar los demás detalles de cada mecanismo en los Esquemas mencionados del Apéndice I, al igual que con los otros catalizadores citados más abajo.

Nuestros cálculos sugieren que el mecanismo de reacción por apertura de anillo de coordinación-inserción de la L-LA (CIROP, **Figura 17**) es iniciado por un complejo de bismuto-alcóxido (**14**) formado a partir de la reacción ácido-base (**13**) entre el metanol y el citrato de bismuto. El estado de transición de cuatro centros, etiquetado como **ET<sub>13→14</sub>**, explica cómo se da esta reacción que lleva a la formación del alcóxido de bismuto, en donde el grupo hidroxilo (**OH**) del metanol ataca al enlace **Bi-O** (zona reactiva correspondiente a la formación del alcóxido **12a**). Este paso de reacción tiene una barrera de activación de 16,6 Kcal/mol. La formación de esta especie reactiva bismuto-alcóxido da inicio a la polimerización por apertura de anillo de la L-LA, comenzando con una etapa de coordinación inserción (**INT15**) del enlace **Bi-OCH<sub>3</sub>** del alcóxido al carbonilo de la L-LA. Esta lactida es una molécula simétrica, por lo tanto, la coordinación con el alcóxido se puede dar en cualquiera de los dos grupos carbonilo que presenta este monómero. Este paso de reacción atraviesa el estado de transición designado como **ET<sub>INT15→INT16</sub>**, en donde se observa que ocurre la ruptura del enlace **Bi-OCH<sub>3</sub>** del alcóxido y del doble enlace

del carbonilo de la L-LA. Este paso presenta una barrera de energía de 13,9 Kcal/mol para llegar a la formación del intermediario **INT16** en donde se indican los enlaces formales: del oxígeno exocíclico de la L-LA con el átomo de Bi del alcóxido (**O-BiO<sub>2</sub>**) y el enlace del carbono de la L-LA con el grupo metóxido (**C-OCH<sub>3</sub>**). Después ocurre un reordenamiento del **INT16** que favorece la apertura del anillo, el cual consiste en una rotación de casi 90° de los grupos alcóxido y metóxido (**ET<sub>INT16→INT17</sub>**), manteniéndose el enlace entre el metal y el oxígeno endocíclico de la L-LA (**INT17**). El costo energético de este reordenamiento que lleva a la formación del intermediario **INT17** es de 2,4 Kcal/mol (ésta barrera muy baja indica que ambos intermediarios están en equilibrio, en constante movimiento cambiando de un lado a otro). El siguiente paso de reacción es la apertura del anillo, generada a partir del **INT17** y el estado de transición **ET<sub>INT17→18</sub>** con la ruptura del enlace **C-O** endocíclico de la L-LA y el enlace del oxígeno exocíclico de la L-LA unido al bismuto del alcóxido (**O-Bi**), y la formación del enlace carbonilo. Se tiene para este paso de reacción una barrera de energía muy pequeña de 0,7 kcal/mol, que lleva a la formación del monómero (**18**). El último paso que se propone en este mecanismo es un rearreglo lineal de (**18**) hacia (**19**) debido a cuestiones estéricas. Por supuesto, existe un estado de transición, similar a **ET<sub>INT16→INT17</sub>**. Sin embargo, no lo hemos calculado debido a que es bien sabido que sucede a través de barreras de energía muy bajas (que no afectarán a la barrera de energía total o, en otras palabras, no será parte del paso o estado determinante de reacción) en cualquier estudio computacional en Química Orgánica u Organometálica. Véase, por ejemplo: S. Liu, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 962-965, para tal efecto. La energía de formación del intermediario **19**, previo a la etapa de propagación, es -9 Kcal/mol menor a la energía de los reactivos, por lo tanto, se trata de una reacción exergónica (espontánea).

La barrera de energía total o *energetic span* ( $\delta E$ ) es de 16,6 Kcal/mol, lo cual indica que la ROP de la L-LA catalizada con citrato de bismuto se pudiera llevar a cabo a temperatura ambiente (25°C) en presencia de metanol. Sin embargo, la solubilidad entre estos compuestos y la inflamabilidad y evaporación de este alcohol lo vuelven un candidato indeseable en el laboratorio.



**Figura 17.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con citrato de bismuto, empleando como iniciador al metanol. La reacción de CI es iniciada por el alcóxido de bismuto **12a**.

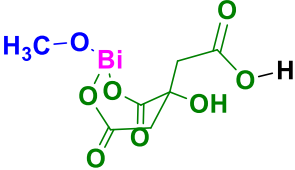
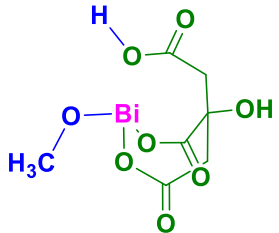
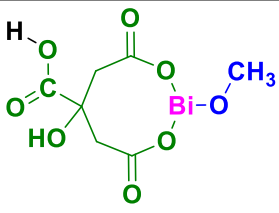
$$\underline{\delta E = 16,6 \text{ Kcal/mol.}}$$

En el Esquema anterior, así como en todos los siguientes diagramas de energía, los valores de la energía libre de Gibbs están referenciados respecto a la energía de los reactivos (el aducto [Bi]-alcóxido más la L-LA por separado), a la cual se le asigna un valor de cero.

En la **Tabla R3** se resumen los valores obtenidos del  $\delta E$  en la ROP de la L-LA de este mecanismo que acabamos de presentar y las otras especies [Bi]-alcóxido que se podrían formar usando citrato de bismuto (**12b** y **13a**). El  $\delta E$  obtenido con el alcóxido **12b** es mayor en comparación con su conformero **12a**, lo cual se puede atribuir a la conformación que presenta este alcóxido, ya que al haber más impedimento estérico le cuesta 1,4 Kcal/mol al alcóxido coordinarse con el carbonilo del monómero (está diferencia de energía se obtiene del segundo paso

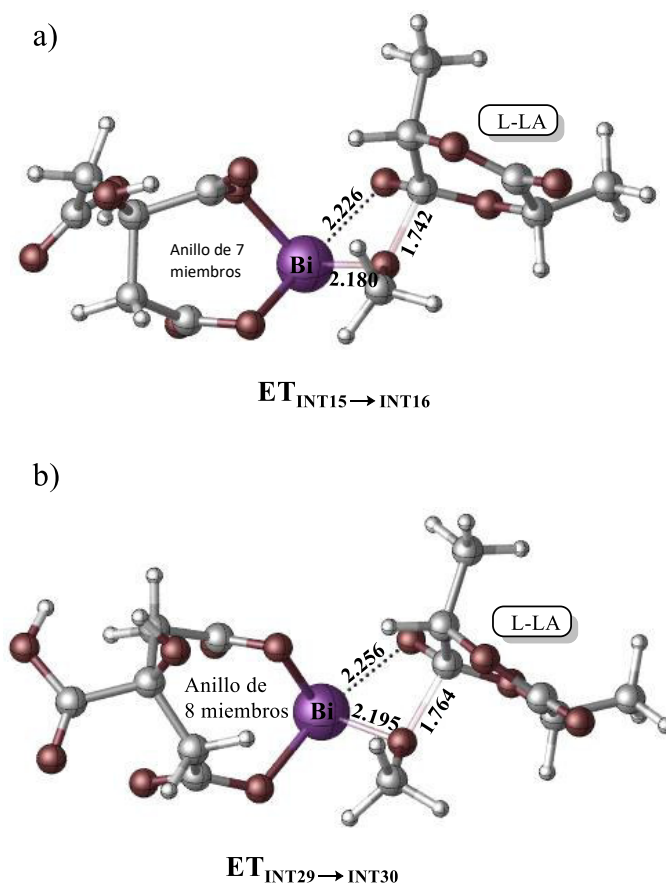
de reacción de los perfiles energéticos de estos alcóxidos). Otra diferencia significativa se da en el tercer paso de reacción de la apertura del anillo, ya que la barrera de energía con **12b** es de 12 Kcal/mol y de 0,7 Kcal/mol con **12a**, lo cual implica que la reacción de apertura es menos favorecida con **12b** por 11,3 Kcal/mol. La reacción con la especie reactiva **12b** es mucho menos exergónica (y exotérmica) que con **12a** dado que la energía de formación del intermediario final de esta etapa de iniciación es de -5,7 Kcal/mol respecto a los reactivos. La especie **13a** presenta el mayor  $\delta E$  de los tres alcóxidos, porque el carboxilato que se desprende cuando se da la ruptura del enlace Bi-O del catalizador está inicialmente unido a un carbono cuaternario lo que hace más difícil la formación del alcóxido por 1,4 Kcal/mol respecto a **12a**. Además, en el segundo paso de reacción se necesitan 27,3 Kcal/mol para que se coordine el monómero con el alcóxido, siendo esta una energía muy alta comparada con los otros dos alcóxidos en este paso de reacción.

**Tabla R3.** Comparación de los *energetic span* ( $\delta E$ ) obtenidos de cada uno de los perfiles de energía (**Figuras 17, 26 y 27**) para cada alcóxido del citrato de bismuto.

Alcóxidos formados a partir del citrato de bismuto + metanol	$\delta E$ (Kcal/mol) en fase gas a 25 °C
 <p><b>12<sup>a</sup></b></p>	16,6
 <p><b>12<sup>b</sup></b></p>	21,5
 <p><b>13<sup>a</sup></b></p>	27.3



En la **Figura 18** se presentan las estructuras de los estados de transición análogos  $ET_{INT15 \rightarrow INT16}$  y  $ET_{INT44 \rightarrow INT45}$ , decisivos para entender la diferencia en reactividad, en donde se puede apreciar lo voluminoso que es el de abajo (que viene de **13a**) dado que su estructura es un ciclo de ocho átomos distorsionado a causa del átomo de bismuto que es más grande que los átomos de oxígeno y carbono. Por lo que la coordinación del enlace **Bi-O** se da de manera perpendicular al carbonilo de la L-LA. En este caso también se requiere más energía para abrir el anillo de la L-LA, de 7,1 Kcal/mol, siendo la diferencia de energía respecto al alcóxido **12a** de 6,4 Kcal/mol. Y además de las barreras más altas en energía que presenta, la reacción es endérgica, con una energía de formación del intermediario final de 9,7 Kcal/mol, lo que indica que se no se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

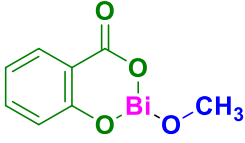
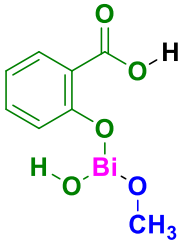
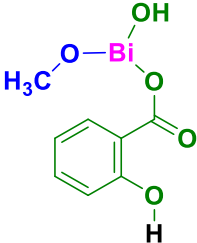


**Figura 18.** Comparación entre las geometrías de estados de transición de la reacción de coordinación-inserción entre el enlace **Bi-O** del alcóxido de bismuto a) **12a** ó b) **13a** con el carbonilo de la L-LA. Las distancias de enlace están en Angstroms.

#### 4.1.2 Mecanismos de reacción propuestos para la ROP de la L-LA catalizada con subsalicilato de Bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).

La reacción de apertura de anillo de la L-LA con el subsalicilato de bismuto se planteó de la misma manera que en la **Figura 17** con el citrato de bismuto. Inicia con una reacción ácido-base para la formación del alcóxido, seguido de la reacción de coordinación-inserción y finaliza con la apertura del anillo y formación del monómero correspondiente. En este caso se realizaron tres mecanismos de reacción con cada uno de los alcóxidos de la **Tabla R2** (**14a**, **15a** y **16a**). En la **Tabla R4** se presentan los  $\delta E$  obtenidos de los perfiles de energía (véase **Apéndice I**, **Figuras 28**, **29** y **30**, respectivamente) calculados con estos alcóxidos.

**Tabla R4.** Comparación de los *energetic span* ( $\delta E$ ) obtenidos de cada uno de los perfiles de energía para cada alcóxido del subsalicilato de bismuto.

Alcóxidos formados a partir del subsalicilato de bismuto + metanol	$\delta E$ (Kcal/mol) en fase gas a 25 °C
 <b>14<sup>a</sup></b>	33,6
 <b>15<sup>a</sup></b>	27,4
 <b>16<sup>a</sup></b>	23,8

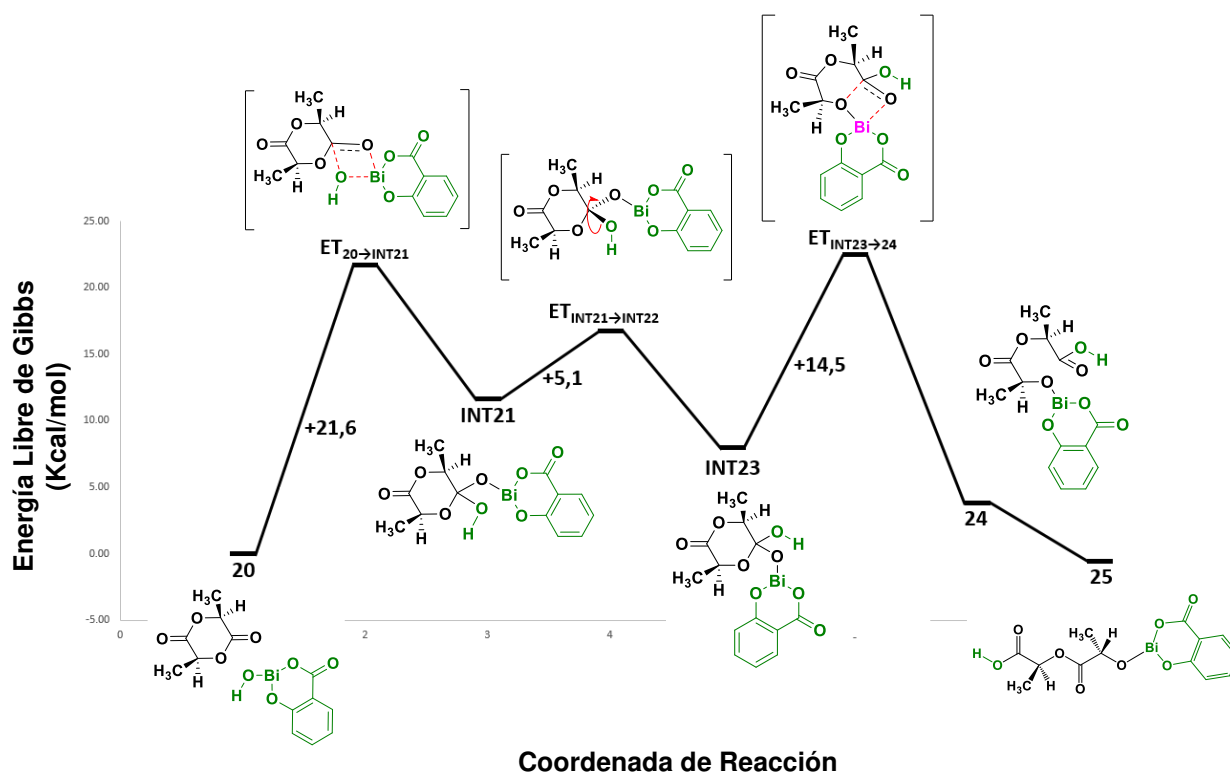
La especie **14a** es con la que se obtiene el mayor  $\delta E$ , en donde la reacción ácido-base se efectúa en el enlace **Bi-OH** del subsalicilato de bismuto (el perfil de energía se presenta en el **Apéndice I, Figura 28**), obteniéndose como subproducto de esta reacción agua. Este es un agente de transferencia que dificulta el primer paso de la reacción de coordinación del alcóxido con la L-LA, por la barrera de energía tan alta que se tiene de 33,6 Kcal/mol, lo que indica que esta ruta no es probable que se lleve a cabo.

Con el alcóxido **15a** el  $\delta E$  obtenido sigue sin favorecer a la ROP, indicando que la reacción tampoco va por esta ruta, ya que al alcóxido le cuestan 27,4 Kcal/mol de energía coordinarse con la L-LA (el perfil de energía se presenta en el **Apéndice I, Figura 29**).

El  $\delta E = 23,8$  Kcal/mol obtenido con el alcóxido **16a** es más bajo en energía en comparación con los alcóxidos **14a** y **15a**, y si calculamos el  $\Delta(\Delta G)$  éstos están a 9.8 y 3.6 Kcal/mol, respectivamente, de **16a**. Lo cual quiere decir que su velocidad de reacción es 1,000 veces o más lenta que éste último, por lo cual no están en competencia con ese mecanismo de reacción. Esta reacción es poco espontánea (exergónica) ya que tiene una energía de formación del intermediario **69** de -1,4 Kcal/mol (el perfil de energía se presenta en el **Apéndice I, Figura 30**). Además, a diferencia de las reacciones con el citrato de bismuto, donde el paso determinante de reacción era el paso inicial para formar el alcóxido, en estas reacciones con subsalicilato de bismuto, el paso determinante es la coordinación e inserción con la L-LA.

Además de los mecanismos que obtuvimos con estos tres alcóxidos derivados usando el subsalicilato de bismuto, se propuso un cuarto mecanismo en donde la reacción se efectuó únicamente entre el catalizador y el monómero sin el uso del iniciador (metanol). Pensando en que el subsalicilato de bismuto por si solo pudiera catalizar a la L-LA dada la presencia del grupo hidroxilo unido al átomo de bismuto, como se plantea en la **Figura 19**, donde el paso de iniciación es diferente a los mecanismos planteados con los alcóxidos de bismuto previamente formados, ya que comienza con la reacción de coordinación del enlace **Bi-OH** del subsalicilato con el carbonilo de la L-LA. Interesantemente, se obtiene un menor  $\delta E$  de 22,4

Kcal/mol, con una diferencia de 1,4 Kcal/mol respecto al mecanismo con el alcóxido **16a** (cinéticamente la reacción sin el alcohol ocurre 10 veces más rápido, según los cálculos teóricos). Este resultado sugiere que puede ocurrir la ROP de la L-LA con este catalizador en fase gas a temperatura ambiente.

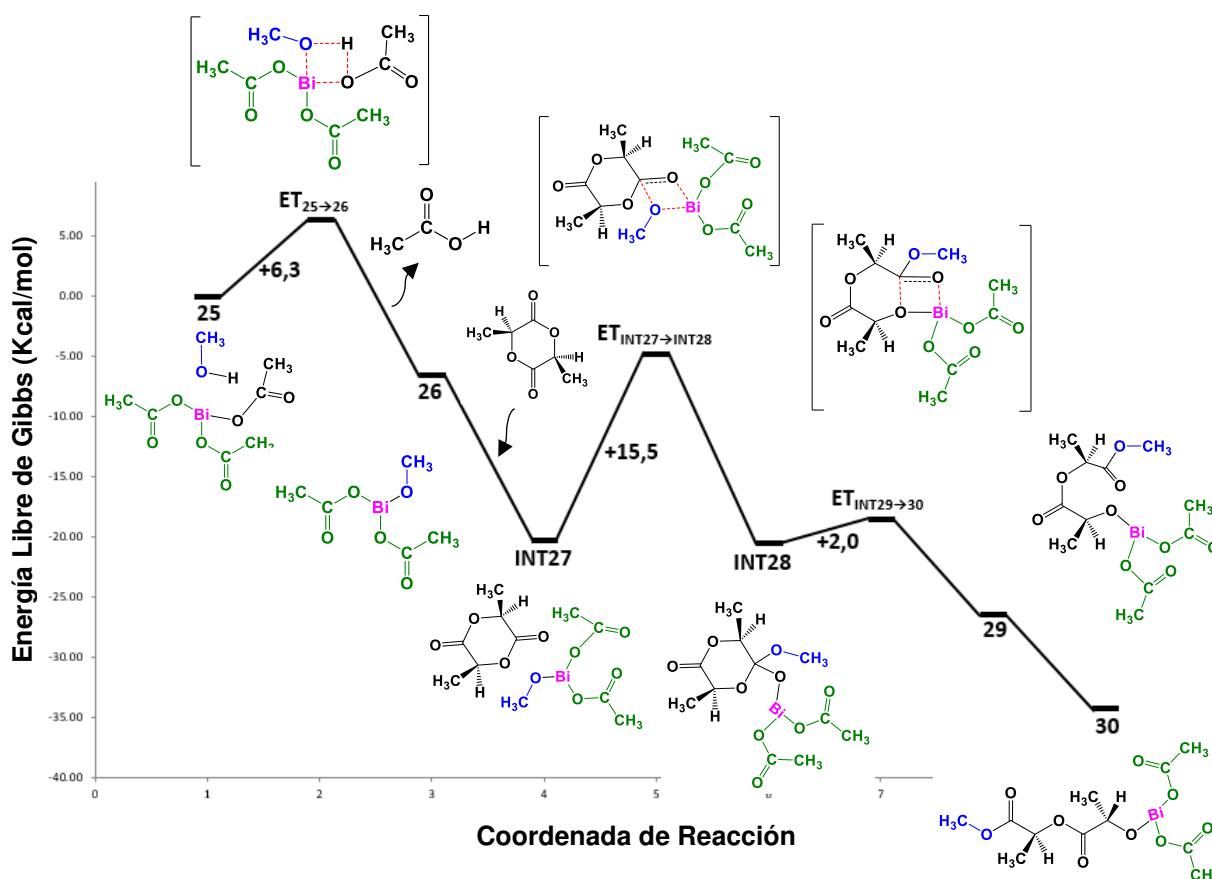


**Figura 19.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con subsalicilato de bismuto, sin metanol. La reacción de CI es iniciada por el catalizador (subsalicilato de bismuto).  $\delta E = 22,4$  Kcal/mol.

#### 4.1.3 Mecanismos de reacción propuestos para la ROP de la L-LA catalizada con acetato de Bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = metanol).

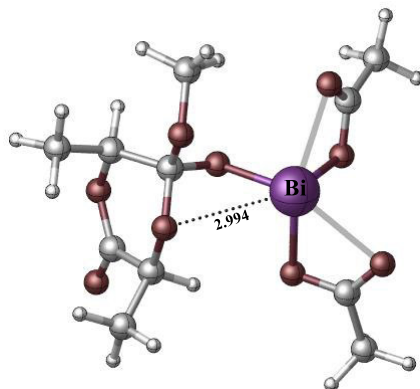
El tercer compuesto de bismuto que empleamos para la catálisis de la L-LA fue el acetato de bismuto con el cual se planteó el mecanismo de reacción empleando el metanol como co-iniciador (**Figura 20**). En el primer paso de reacción

se obtiene como subproducto ácido acético de la reacción entre el acetato de bismuto con el metanol, así como el alcóxido correspondiente que inicia la reacción de coordinación-inserción, y después se da directamente la apertura de anillo, sin que sea necesario el paso de rotación de los grupos alcóxido y metóxido como en el caso de los mecanismos con citrato y subsalicilato de bismuto. En la **Figura 21** se presenta el intermediario **INT28** a partir del cual se lleva a cabo la apertura de la L-LA, donde se observa que el átomo de bismuto del alcóxido no necesita rotar, ya que se encuentra paralelo al átomo de oxígeno endocíclico de la L-LA. Por lo tanto, esta posición y la distancia de coordinación de 2,994 angstroms facilita la reacción de apertura de anillo.



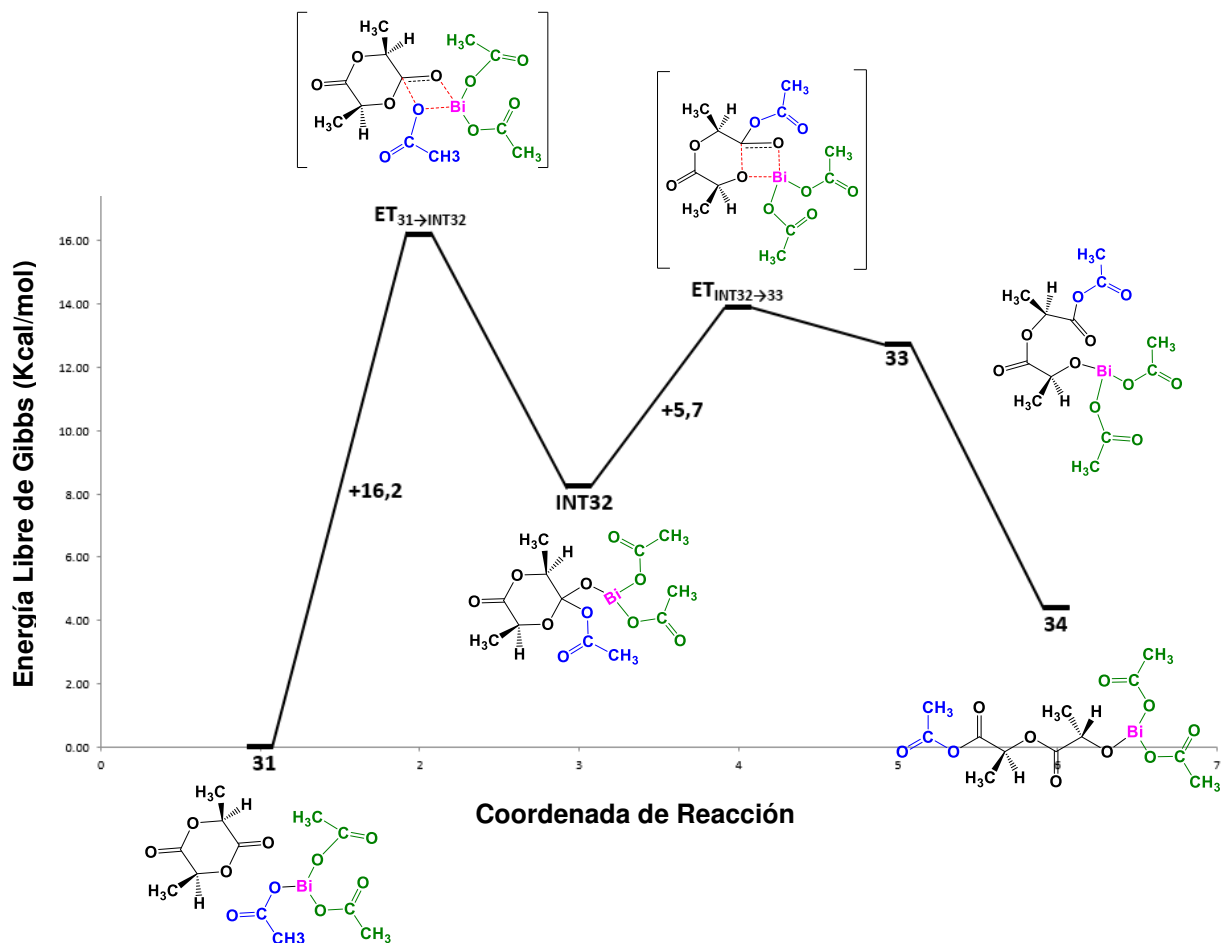
**Figura 20.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con acetato de bismuto, empleando como iniciador al metanol. La reacción de CI es iniciada por el alcóxido de bismuto **17a**.

$$\delta E = 6,3 \text{ Kcal/mol.}$$



**Figura 21.** Geometría optimizada del intermediario **INT28**.

Al igual que con el subsalicilato de bismuto, planteamos el mecanismo de reacción únicamente con la L-LA y el acetato de bismuto sin la presencia del metanol, tal y como se observa en el **Figura 22**. El  $\delta E$  obtenido fue de 16,2 Kcal/mol. Esta energía es mayor por 9,9 Kcal/mol comparada con la reacción en presencia del iniciador, lo cual indica que la ROP de la L-LA con acetato de bismuto prefiere la formación del alcóxido como iniciador de la reacción sin lugar a duda y, por lo tanto, la presencia del metanol favorece la catálisis de la L-LA con acetato de bismuto.



**Figura 22.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con acetato de bismuto, sin metanol. La reacción de CI es iniciada por el catalizador (acetato de bismuto).  $\delta E = 16,2$  Kcal/mol.

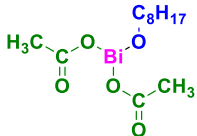
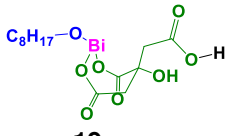
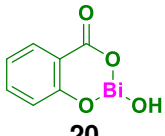
## 4.2. Estudio Computacional de la ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = 1-octanol).

Otro alcohol que empleamos como co-iniciador para llevar a cabo la ROP de la L-LA fue el 1-octanol. Estos cálculos los realizamos a 170 °C porque a esta temperatura llevamos a cabo la reacción experimentalmente (el punto de ebullición

del 1-octanol, 195°C, es mucho mayor que el del metanol, 64.7 °C, por lo que soporta esa temperatura).

En la **Tabla R5** se presentan los *energetic span* obtenidos a partir de los catalizadores de bismuto y el 1-octanol. En el caso del citrato de bismuto, calculamos la misma ruta del alcóxido **12a** (el que nos dio la menor energía del mecanismo) de los cálculos anteriores con metanol. Con el subsalicilato de bismuto se realizó el cálculo a 170 °C sin iniciador. Esto se hizo en base a los resultados obtenidos con el metanol, ya que nos dimos cuenta de que con este catalizador la polimerización se veía más favorecida sin co-iniciador. Por lo que el mecanismo de reacción planteado en la **Figura 19** es el mismo que presentamos en el **Apéndice I, Figura 32**, con la diferencia de que estos cálculos los realizamos a 170 °C, y esto influye en el valor del  $\delta E$  obtenido. Los otros mecanismos de reacción, con citrato y acetato de bismuto, se presentan en el **Apéndice I, Figuras 31 y 33**, respectivamente.

**Tabla R5.** Comparación de los *energetic span* ( $\delta E$ ) obtenidos de cada uno de los perfiles de energía para cada alcóxido del acetato de bismuto, usando 1-octanol como iniciador.

Especies reactivas para la ROP de la L-LA	$\delta E$ (Kcal/mol) en fase gas a 170 °C
 <p style="text-align: center;"><b>18</b></p>	11,7
 <p style="text-align: center;"><b>19</b></p>	32,3
 <p style="text-align: center;"><b>20</b></p>	24,4

Los resultados de la Tabla anterior son comparables, se puede observar que el mejor catalizador con la menor energía sigue siendo el acetato de bismuto, y por



consiguiente la catálisis de la L-LA resulta mejor con este catalizador, aún sin importar la naturaleza del alcohol o las condiciones a las que se lleve a cabo la reacción, haciendo referencia a la temperatura.

En el caso del alcóxido **19**, hemos calculado un  $\Delta(\Delta G)$  de 15,7 Kcal/mol respecto al resultado obtenido a 25 °C con metanol, lo cual indica que el citrato de bismuto no reaccionaría en presencia de un alcohol tan voluminoso como el 1-octanol, debido a cuestiones estéricas y/o electrónicas que pueden estar influyendo en este resultado.

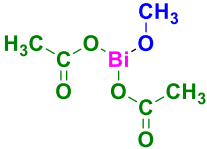
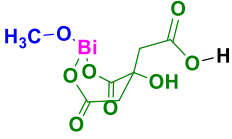
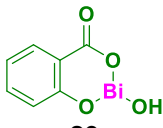
Con el subsalicilato de bismuto **20**, se obtiene un resultado similar al del metanol **16a**, con únicamente 0,6 Kcal/mol de diferencia entre *energetic spans*, lo cual es poco significativo, e indica que con este catalizador al igual que en el caso del acetato de bismuto no le afecta la temperatura ni la naturaleza del iniciador y ambos pueden polimerizar a la L-LA de igual manera.

Estos resultados fueron comprobados experimentalmente y se presentan en el **Capítulo 5**.

### **4.3. Estudio computacional de la ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del disolvente.**

A continuación, mostramos los  $\delta E$  obtenidos cuando realizamos los cálculos en fase solvente. Esto con la finalidad de ver si se favorecían los resultados más que en fase gas. Para ello, se propusieron cinco disolventes: tetrahidrofurano (THF), cloroformo, tolueno, ciclohexano y hexano. A partir de los mecanismos que ya teníamos y que nos dieron los mejores resultados con cada uno de los catalizadores de bismuto en presencia de metanol, llevamos a cabo los cálculos en fase solvente con el modelo SMD a 25 °C. En la **Tabla R6** se presentan los resultados obtenidos con los alcóxido **12a** y **17a** y el subsalicilato normal **20**.

**Tabla R6.** Comparación de los *energetic span* ( $\delta E$ ) en Kcal/mol obtenidos de cada uno de los perfiles de energía para cada catalizador de bismuto más activo a 25°C.

	SOLVENTES					
	THF	tolueno	Cloroformo	ciclohexano	hexano	
Constantes dieléctricas	7,42	4,71	2,38	2,02	2,0	
Especies más reactivas para la ROP de la L-LA	$\delta E$ en fase solvente a 25 °C.					$\delta E$ en fase gas a 25 °C.
	14,1	12,7	10,4	9,7	9,4	6,3
<b>17<sup>a</sup></b>						
	21	20,6	19,3	18,9	18,8	16,6
<b>12<sup>a</sup></b>						
	26,7	25,8	24,3	24,1	24,0	22,4
<b>20</b>						

En la **Tabla R6** se puede notar que existe una tendencia en cuanto a la polaridad del solvente, es decir, entre menos polar sea el solvente, menor es el  $\delta E$  obtenido. Esto se puede comparar cuantitativamente con la constante dieléctrica de cada uno de los disolventes. Aunque estos resultados no muestran una disminución en la energía, se puede notar que a estas especies les gusta más reaccionar en un ambiente menos polar. Como en el caso del hexano, con el que se obtiene la menor energía para los tres catalizadores.

---

## Conclusiones de la sección de resultados computacionales

---

- I. De acuerdo con los diagramas de energía libre de Gibbs, el compuesto de bismuto que favorece la ROP de la L-lactida cuando se emplea metanol como iniciador, es el **acetato de bismuto** con un  $\delta E = 6,8 \text{ Kcal/mol}$ , seguido del **cittrato de bismuto** con un  $\delta E = 16,6 \text{ Kcal/mol}$ . En el caso del **subsalicilato de bismuto** de acuerdo con el  $\delta E = 22,4 \text{ Kcal/mol}$ , esta reacción da mejores resultados en ausencia de coiniador. En base a estas energías se esperaría que los tres compuestos pudieran catalizar a la L-LA a estas condiciones a las que se realizaron los cálculos: en fase gas a 25 °C.
  
- II. La ROP de la L-lactida iniciada con **acetato de bismuto** se lleva a cabo de manera espontánea a temperatura ambiente, con una energía de reacción total de **-34,84 Kcal/mol**. A las mismas condiciones, con **cittrato de bismuto**, se tiene una energía total de **-4,38 Kcal/mol** (para el caso del confórmero que genera el alcóxido **12a**), lo que indica que esta reacción no es tan espontánea a temperatura ambiente. En el caso del **subsalicilato de bismuto**, con el cual se obtuvo una energía total de **-0,59 Kcal/mol**, esta reacción es menos espontánea que con el cittrato de bismuto, pero se puede llevar a cabo a tiempos de reacción más largos.
  
- III. Cuando cambiamos el alcohol por 1-octanol y realizamos los cálculos a una temperatura de 170°C, se puede observar que el catalizador que sigue favoreciendo la ROP de la L-LA es el acetato de bismuto ( $\delta E = 11,7 \text{ Kcal/mol}$ ), seguido del subsalicilato de bismuto a la misma temperatura en ausencia de alcohol ( $\delta E = 24,4 \text{ Kcal/mol}$ ). Con el cittrato de bismuto se esperaría que este no fuera reactivo en presencia del 1-octanol a 170°C ya que el  $\delta E$  obtenido fue mayor al esperado con un valor de **32,3 Kcal/mol**.

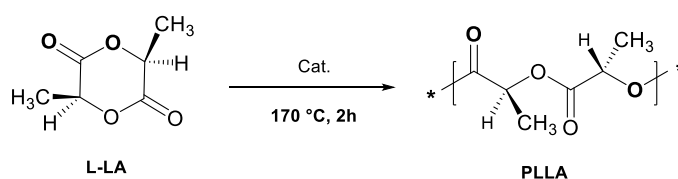
IV. Los cálculos en fase solvente se realizaron empleando: THF, tolueno, cloroformo, ciclohexano y hexano. Estos disolventes tienen una constante dieléctrica de: **7,58**, **2,38**, **4,81**, **2,02** y **2,00** respectivamente. De acuerdo con las energías Libres de Gibbs obtenidas en fase solvente para cada uno de los derivados de bismuto, se puede observar que existe una correlación entre la constante dieléctrica y la energía Libre de Gibbs, es decir, hay un incremento en las barreras de energía a medida que aumenta la polaridad del solvente. El disolvente con el cual se obtiene una energía aproximada a las obtenidas en fase gas fue el hexano, aunque lo contraproducente pudieran ser los tiempos tan largos de reacción si se realiza a temperatura ambiente, empleando metanol como iniciador.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

## 5.1. ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.

La primera incursión hacia el estudio de la reactividad de los compuestos de bismuto (CBi): acetato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{Ac})_3$ ), citrato de bismuto (BiCitrato), y subsalicilato de bismuto (BiSub), en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la L-lactida (L-LA) fue realizar una serie de experimentos (**Tabla 1**, sección de metodología experimental) usando las siguientes condiciones de reacción: Polimerización en masa de L-LA (20 mmol) por tres diferentes compuestos de bismuto (CBi), usando una razón molar L-LA/ $\text{Bi}(\text{Ac})_3$  = 20, 100 y 200, L-LA/BiSub y L-LA/BiCitrato = 20 y 200 a 170 °C (**Esquema 18**, **Tabla R8**). Se espera que un buen catalizador de ROP para la L-LA tenga tiempos de reacción cortos, selectividad y conversiones cuantitativas.



**Esquema 18.** ROP de la L-LA catalizada por CBi.

**Tabla R8.** ROP de la L-LA catalizada por tres compuestos derivados del bismuto.

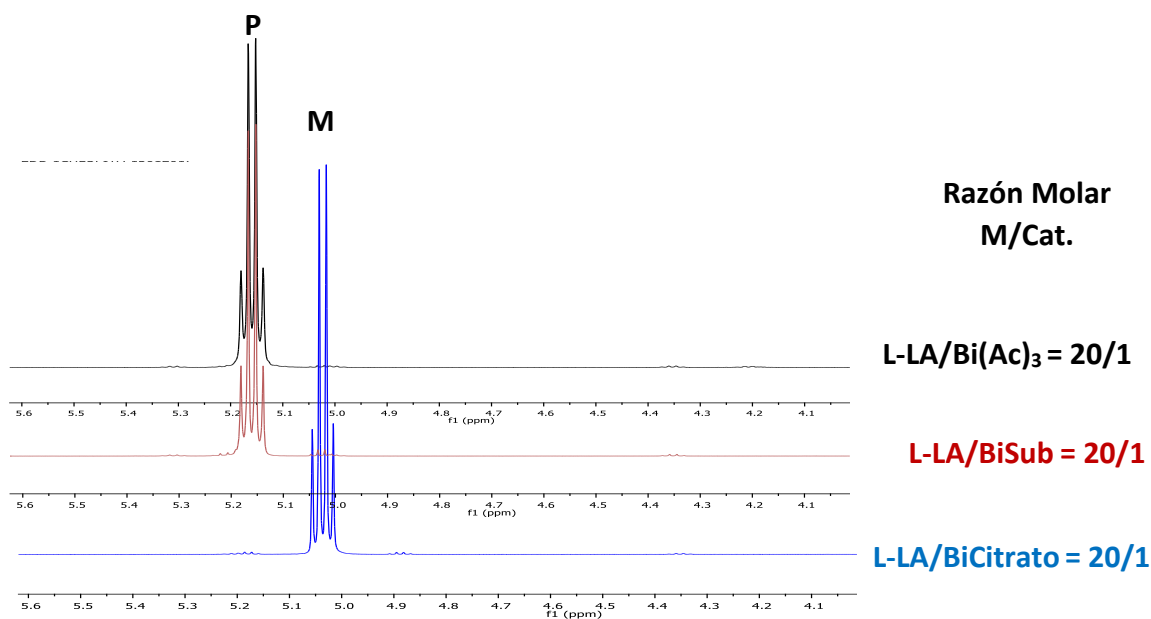
No.	Tipo de Catalizador	Razón molar L-LA/Cat.	Cat. (% mol)	mmol Cat.	DP(RMN) <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>b</sup>	Conversión <sup>b</sup>
1	$\text{Bi}(\text{Ac})_3$	20	4,76	1	51	3690	98 %
2	$\text{Bi}(\text{Ac})_3$	40	2,43	0,5	101	7290	98 %
3	$\text{Bi}(\text{Ac})_3$	200	0,50	0,1	51	3690	96 %
4	BiSub	20	4,76	1	101	7290	98 %
5	BiSub	200	0,50	0,1	101	7290	96 %
6	BiCitrato	20	4,76	1	3	230	2 %
7	BiCitrato	200	0,50	0,1	3	230	2 %

<sup>a</sup> Polimerización en masa de L-LA (20 mmol) a 170°C por 2 h.

<sup>b</sup> Calculado por RMN 1H ( $R_H$ ) en  $\text{CDCl}_3$ .

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla R8, para el caso particular del triacetato de bismuto  $\text{Bi}(\text{Ac})_3$  cuando la razón molar L-LA/ $\text{Bi}(\text{Ac})_3$  es de

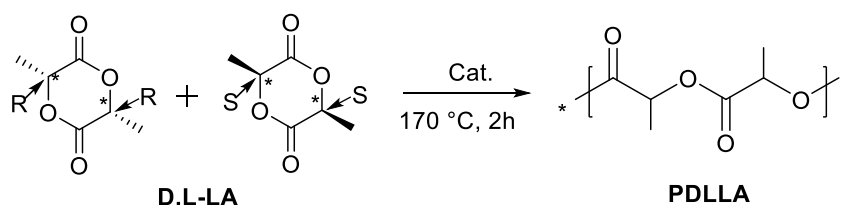
40 se obtiene un alto peso molecular. Pero cuando se incrementa ( $M_n(200) = 3690$ ) o disminuye ( $M_n(20) = 3690$ ) esta relación, el peso molecular se no se ve afectado. Le favorece más a la L-LA que sea catalizada con 0,5 mmol de acetato de Bismuto, ya que se obtiene mayor peso molecular ( $M_n(\text{RMN}) = 7290$ ). En cuando a las conversiones obtenidas con acetato de Bismuto, se puede observar una alta conversión, lo que indica que reaccionó casi la totalidad del monómero. Por otro lado, con BiSub, cuando incrementamos o disminuimos la razón molar L-LA/BiSub no se ve afectado ni el peso molecular ni la conversión. Con ambas cantidades molares se obtienen excelentes conversiones (96%) y alto peso molecular ( $M_n(\text{RMN}) = 7290$ ). Con el catalizador BiCitrato ocurre lo contrario, a altas o bajas concentraciones de catalizador, tanto el peso molecular ( $M_n(\text{RMN}) = 230$ ) como la conversión (2%) son muy bajos, indicando que este compuesto no es un buen catalizador para llevar a cabo la ROP de la L-LA en estas condiciones de reacción. En la **Figura 23**, se observa el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para la polimerización de la L-LA, para los casos del acetato y subsalicilato de bismuto podemos visualizar la señal de un cuádruplete correspondiente a un metino a  $\delta$  (5,15) [ $\text{CH}-\text{CH}_3$ ] de la unidad repetitiva del polímero poli(L-lactida) (PLLA) y una mínima contribución del monómero L-LA a  $\delta$  (5,05), lo cual evidencia una excelente conversión. En cambio, con el citrato de bismuto se observa que la señal más intensa corresponde a la L-LA sin reaccionar.



**Figura 23.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente del crudo de polimerización de la L-LA. Efecto de tres diferentes derivados de bismuto utilizados como catalizadores en la ROP de la L-LA a  $170\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h. Donde **P** = polímero y **M** = monómero.

## 5.2. ROP de la D,L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto.

Como parte del estudio se efectuó la polimerización de la D,L-LA con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con una mezcla racémica de monómeros (**Esquema 19**). Las condiciones de reacción fueron idénticas respecto a la polimerización de la L-LA:  $170\text{ }^\circ\text{C}$  por dos horas.



**Esquema 19.** ROP de la D,L-LA catalizada por CBi.



En la **Tabla R9** se presentan los resultados obtenidos de la RMN  $^1\text{H}$  en la polimerización de D,L-LA. Con el objetivo de comparar la actividad catalítica de los derivados de bismuto para la ROP de la L-LA y la D,L-LA se fijó constante la cantidad de catalizador a 1 mmol. Se observa que tanto el  $\text{Bi}(\text{Ac})_3$  y BiSub presentan una excelente conversión, lo cual evidencia una alta actividad catalítica para la ROP de la D,L-LA, lo anterior es consistente con la polimerización de la L-LA. Sin embargo, en el caso del  $\text{Bi}(\text{Ac})_3$ , se observa que con 1 mmol de este catalizador se obtiene 7290 Da, el cual es el mismo valor que el obtenido para la L-LA empleando 0,5 mmol de catalizador. El BiCitrato sigue exhibiendo poca actividad para la polimerización de D,L-LA. De acuerdo a lo anterior, podemos concluir que en base a las conversiones observadas, la actividad de los derivados de bismuto no depende de la estereoquímica de la L-LA o D,L-LA.

**Tabla R9.** ROP de la D,L-LA catalizada por tres compuestos derivados del bismuto.

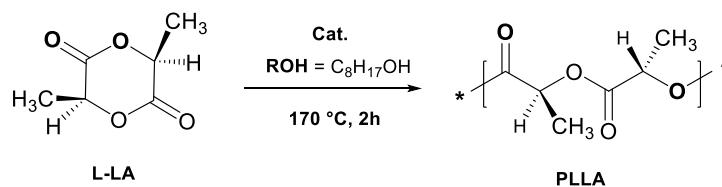
No.	Tipo de Catalizador	Razón molar D,L-LA/Cat.	Cat. (% mol)	mmol Cat.	DP(RMN) <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>b</sup>	Conversión <sup>b</sup>
1	$\text{Bi}(\text{Ac})_3$	20	4,76	1	101	7290	95 %
2	BiSub	20	4,76	1	101	7290	96 %
3	BiCitrato	20	4,76	1	51	250	2 %

<sup>a</sup> Polimerización en masa de D,L-LA (20 mmol) con 1 mmol de Cat. a 170°C por 2 h.

<sup>b</sup> Calculado por RMN  $^1\text{H}$  ( $R_H$ ) en  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.3 ROP de la L-LA catalizada por tres diferentes compuestos de bismuto. Efecto del iniciador (alcohol = 1-octanol).

En el **Esquema 20**, se plantea la reacción general para la polimerización de la L-LA catalizada por compuestos de bismuto (CBi) en presencia de un iniciador como el 1-octanol.



**Esquema 20.** ROP de la L-LA catalizada por CBi, empleando como iniciador al 1-Octanol.

En la **Tabla R10** se presentan los resultados el efecto del iniciador. Se puede observar que, en cuanto a la conversión, el mejor catalizador sigue siendo el acetato de bismuto (97% de conversión), y con los catalizadores citrato y subsalicilato de bismuto se obtienen bajas conversiones, del 11 y 7%, respectivamente. En el caso del subsalicilato de bismuto, esta baja conversión indica que a este catalizador no le favorece la presencia del 1-octanol, sino que es más reactivo por si solo para llevar a cabo la catálisis. El citrato de bismuto sigue presentando poca actividad para polimerizar a la L-LA. Los espectros RMN de  $^1\text{H}$  se presentan en el **Apéndice II**.

**Tabla R10.** ROP de la L-LA catalizada por tres compuestos derivados del bismuto. Efecto del iniciador (ROH = 1-octanol).

No.	Tipo de Cat.	Razón M/Cat. (mmol)	Cat. (%) mol	mmol Cat.	Razón L-LA/ROH <sup>c</sup>	DP (Calcd) <sup>b</sup>	DP (RMN) <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>b</sup>	Conversión <sup>b</sup>
1	Bi(Ac) <sub>3</sub>	20	4,76	1	10	20	18	1530	97 %
2	BiSub	20	4,76	1	10	20	2,40	200	7 %
3	BiCitrato	20	4,76	1	10	20	2,80	220	11 %

<sup>a</sup> Polimerización en masa a 170°C por dos horas con 1-Octanol.

<sup>b</sup> Calculado por RMN  $^1\text{H}$  ( $R_{\text{H}}$ ) en  $\text{CDCl}_3$ .

<sup>c</sup> ROH es igual a iniciador.

En la **Figura 24** se presenta una gráfica con cada uno de estos compuestos químicos derivados del Bismuto, comparando el peso molecular ( $M_n$ ) calculado de 1750 Da (barras verdes), con los  $M_n$  experimentales (barras azules) presentados en la **Tabla R10**. El valor teórico se calculó en base a las siguientes Ecs. (52 y 53),

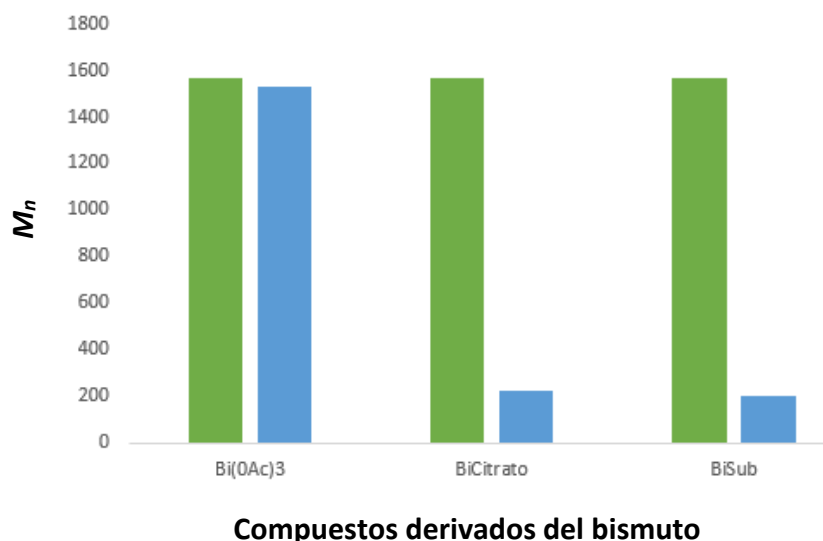
donde  $M_w(M)$  y  $M_w(ROH)$  es el peso molecular de la unidad repetitiva y el peso molecular del 1-octanol, respectivamente.

$$M_n = DP_{calculado} \times M_w(M) + M_w(ROH) = 20 \times 72 + 130.2279 \sim 1570 \quad (52)$$

donde:

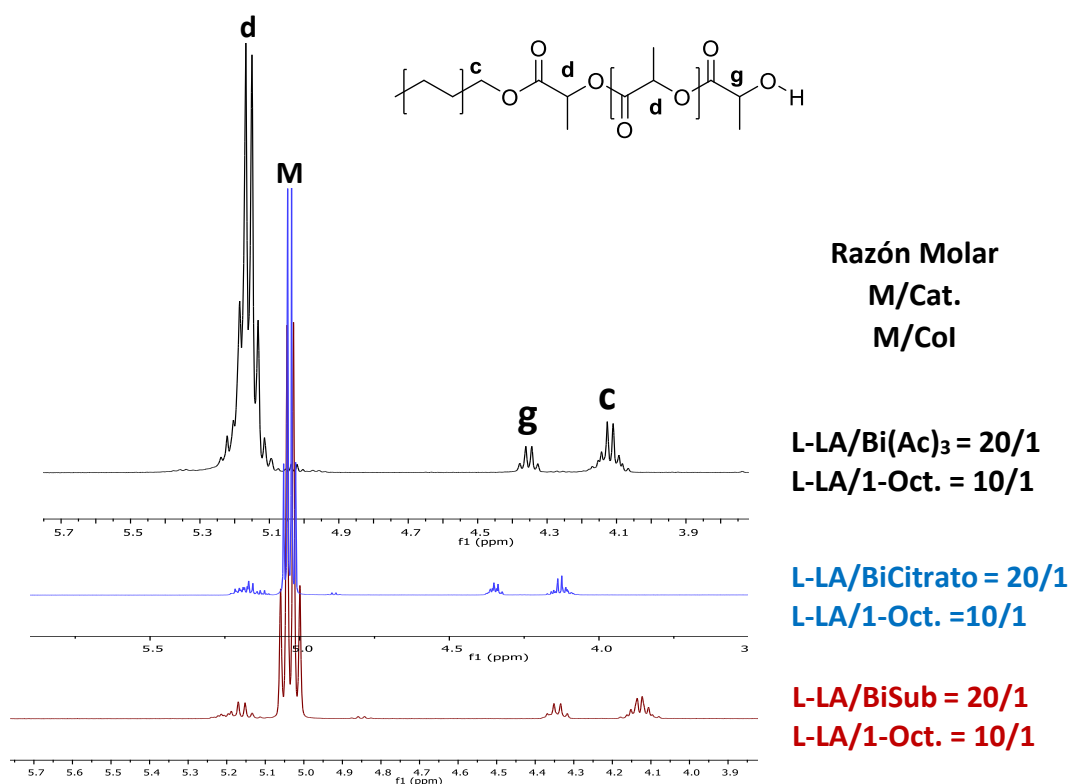
$$DP_{calculado} = Razón\ molar\ (L - LA/ROH) \times 2 = 10 \times 2 = 20 \quad (53)$$

Con el acetato de bismuto se obtiene que el valor experimental es casi igual al teórico, con una diferencia de 40 Da. Por lo tanto, bajo las condiciones de reacción utilizadas (170 °C, 2h) el  $Bi(Ac)_3$  es un catalizador con excelentes resultados en ausencia o presencia de un iniciador (1-octanol). Los resultados experimentales con citrato y subsalicilato están muy por debajo del peso molecular teórico. Por lo tanto, a estos catalizadores no les favorece la presencia del iniciador. Probablemente, tiempos de reacción relativamente largos (48-72 h) pudieran favorecer un incremento en la conversión.



**Figura 24.** Gráfica del  $M_n$  calculado y  $M_n(RMN)$  experimental de la polimerización de la L-LA empleando tres compuestos derivados del bismuto. Efecto del iniciador (1-octanol).

Para visualizar de manera gráfica los resultados de la **Figura 24**, tres diferentes espectros de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes a cada uno de los catalizadores en presencia del 1-octanol como iniciador son presentados en la **Figura 25**, donde se indican las señales correspondientes al polímero (**d**), monómero (**M**), grupo terminal del metino unido al hidroxilo (**g**), y el grupo terminal del metileno perteneciente al grupo octil terminal (**c**). Estas señales se identificaron a partir de la estructura lineal que representa la  $\alpha$ -hidroxi- $\omega$ -octil PLLA. Además, se puede observar claramente que el espectro que presenta una contribución mayor a la integral del polímero es el correspondiente al  $\text{Bi}(\text{Ac})_3$ ; contrariamente, tanto el BiSub y BiCitrato presentaron una mayor intensidad en el pico correspondiente al monómero, lo cual mostró el pobre grado de conversión de la reacción de polimerización de la L-LA en presencia del 1-octanol.



**Figura 25.** Espectros RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente del crudo de polimerización de la L-LA. Efecto del iniciador 1-octanol con tres diferentes derivados de bismuto utilizados como catalizadores en la ROP de la L-LA a  $170\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h.

---

## Conclusiones de la sección de resultados experimentales

---

- I. Los compuestos derivados de bismuto si presentaron actividad hacia la polimerización de la L-LA. Sin embargo, el acetato de bismuto fue el compuesto que presentó mayor actividad en la polimerización en presencia o ausencia de un iniciador como el 1-octanol.
  
- II. En la polimerización de la L-LA con acetato de bismuto se observa que la conversión con o sin iniciador (1-octanol) es de alrededor del 96 al 98%, obteniéndose un moderado peso molecular (7290 Da). Cuando se emplean 0,5 mmol de catalizador, y en presencia del iniciador, el peso molecular disminuye (1530 Da) lo cual obedece a la formación del alcóxido (Bi-O-octil) *in situ* y a la relación L-LA/1-octanol. En consecuencia, el sistema aporta un control del peso molecular del polímero que es inversamente proporcional al octanol alimentado.
  
- III. Cuando la polimerización se lleva a cabo únicamente con el acetato de bismuto y L-LA, los resultados teóricos muestran un *energetic span* ( $\delta E$ ) de 18,2 Kcal/mol. En un segundo sistema con L-LA, acetato de bismuto y 1-octanol (como co-iniciador) se tiene un  $\delta E = 11,7$  Kcal/mol, lo cual indica que la reacción se ve favorecida en presencia del alcohol por la formación del alcóxido de bismuto.
  
- IV. Cuando se efectúa la polimerización de la L-LA con subsalicilato de bismuto se observa que a bajas o altas cantidades de catalizador se obtiene una alta conversión de alrededor del 98%, y un peso molecular de 7290 Da. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia del iniciador la conversión y el peso molecular disminuyen considerablemente: se obtienen una conversión del 7% y un  $M_n = 200$  Da.

- V. El resultado computacional del  $\delta E$  obtenido en la reacción de la L-LA con el subsalicilato de bismuto fue de 24,4 Kcal/mol. Este mecanismo no se efectuó en presencia del 1-octanol dada la composición química del subsalicilato, ya que contiene el grupo hidroxilo unido al bismuto, el cual puede actuar como iniciador. Por lo tanto, se favorece la polimerización en ausencia de alcohol (únicamente con el catalizador), es decir, el alcohol adicionado (1-octanol) actúa como un inhibidor de la reacción.
- VI. En la polimerización del citrato de bismuto con la L-LA en presencia o ausencia del iniciador, la conversión (del 2 al 11%) y peso molecular (de 220 Da) son muy bajos. Este catalizador es el menos reactivo para llevar a cabo la polimerización de la L-LA con o sin iniciador.
- VII. EL  $\delta E$  del mecanismo de reacción de la L-LA, citrato de bismuto y 1-octanol es de 32,3 Kcal/mol. El mecanismo de reacción sin iniciador no se calculó, dada la naturaleza química que presenta el catalizador, este no es reactivo frente a la L-LA, lo cual puede corroborarse experimentalmente dada la baja conversión que se obtuvo con este catalizador.
- VIII. La adición del iniciador al sistema de reacción se ve reflejado en un mayor número de especies activas tipo alcóxido de bismuto que tiene como consecuencia el decremento del peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ). Mediante la caracterización del poliéster por resonancia magnética nuclear de protón (RMN 1H) se puede observar y caracterizar: 1) la repetición de la cadena polimérica y sus grupos terminales y 2) calcular el grado de polimerización DP para oligómeros, y consecuentemente su peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ).
- IX. Cuando se efectúa la polimerización con la mezcla racémica (D,L-LA), empleando 1 mmol de catalizador, los resultados son comparables con los obtenidos en la polimerización de la L-LA (con 1 mmol de catalizador), se

obtiene la misma conversión con los dos monómeros. La diferencia significativa es que con el acetato de bismuto y D,L-LA, se obtiene un polímero con  $M_n$  mayor (7290 Da).

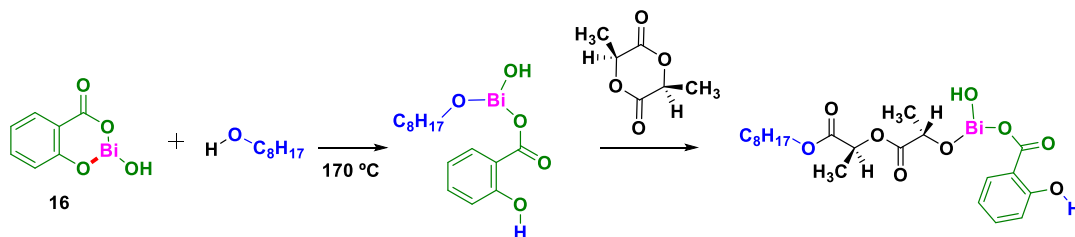
- X. Cuando se compara el  $M_n$  calculado = 1570 Da con el experimental para cada uno de los catalizadores, se observa que el acetato de bismuto es el único de las tres especies derivadas del bismuto que presenta mayor correspondencia entre el  $M_n$  teórico y el  $M_n$  experimental, por lo tanto, se dedujo la formación del alcóxido por una reacción de transferencia que controló el  $M_n$ .

---

## Perspectivas de esta tesis

---

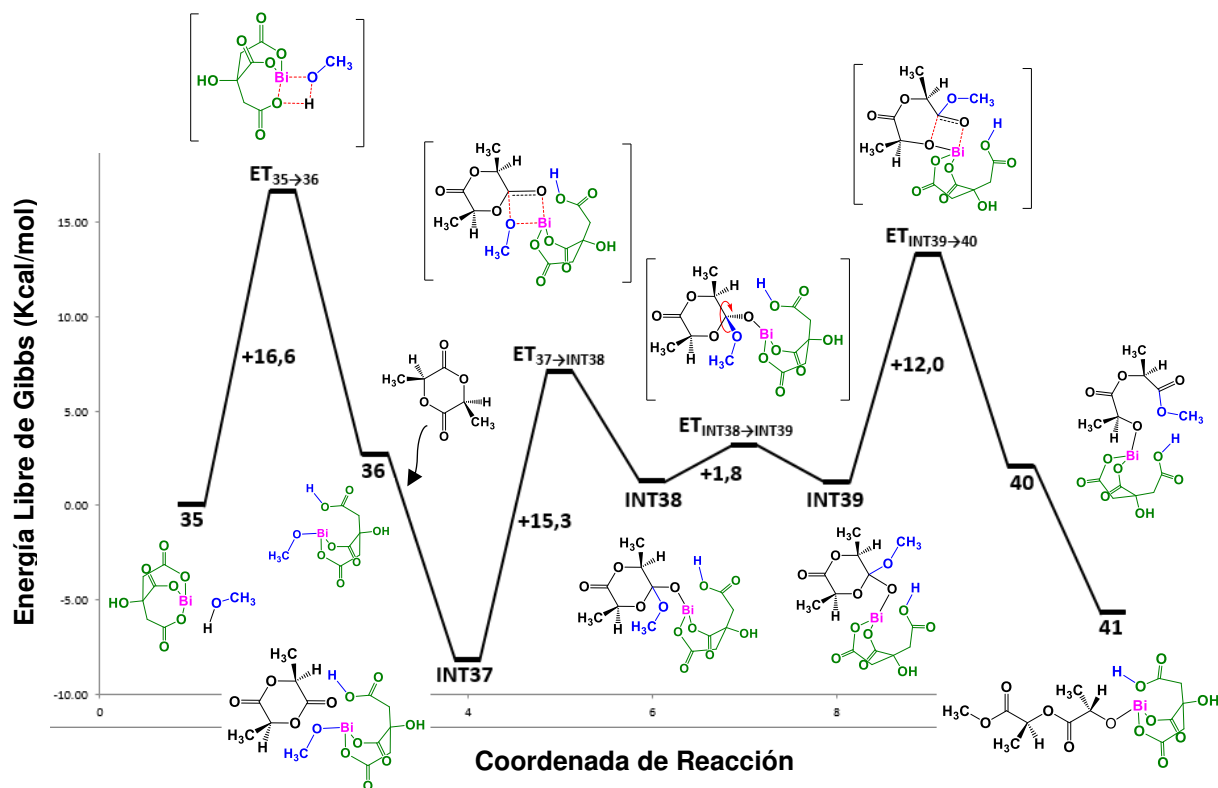
1. Calcular el mecanismo de reacción de la L-LA con subsalicilato de bismuto empleando 1-octanol como iniciador a 170 °C.



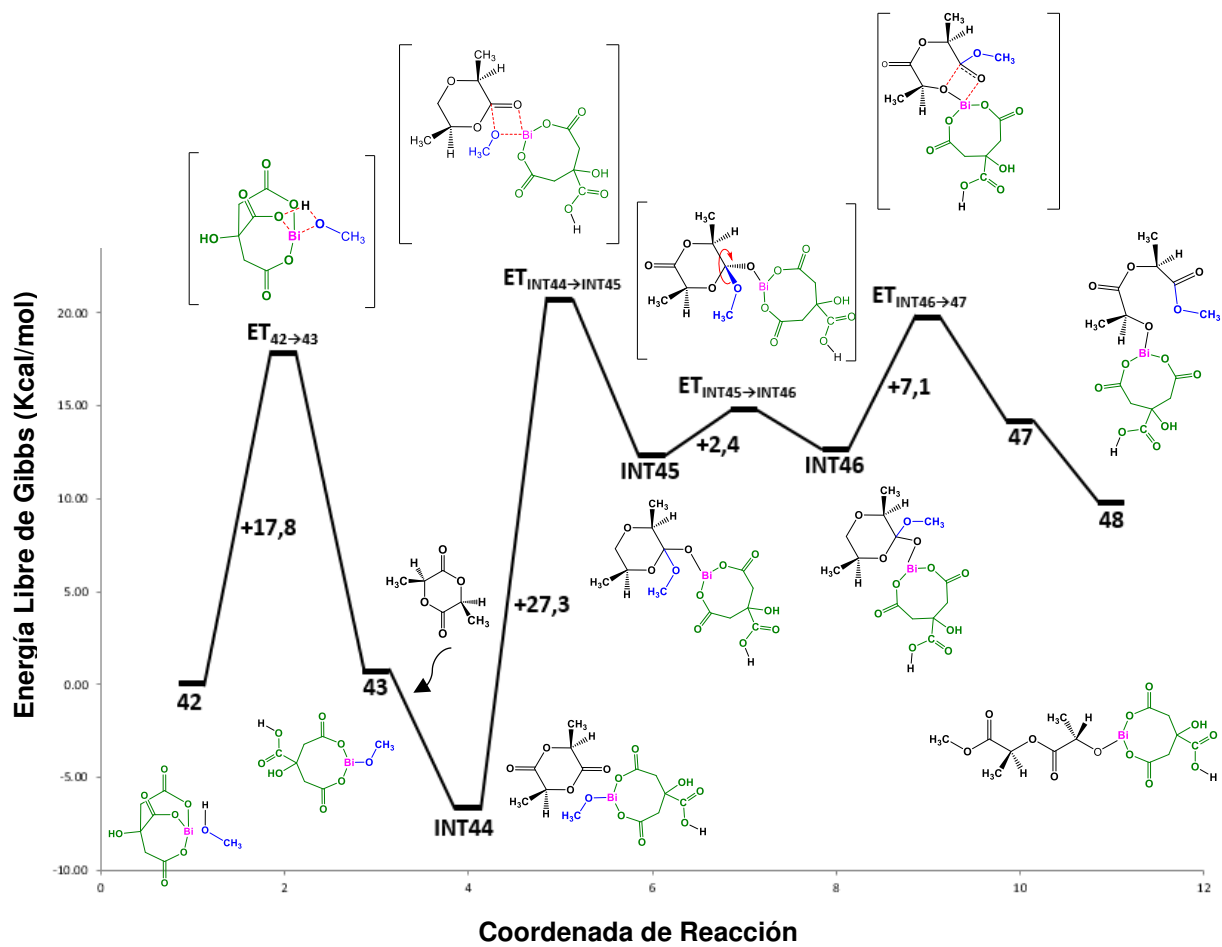
2. Caracterizar los productos obtenidos por espectroscopia RMN de  $^{13}\text{C}$  y espectroscopia infrarroja (IR), con el fin de verificar los grupos funcionales de la cadena polimérica.
3. Comprobar el uso de la sustancia comercial bien conocida como peptobismol® como fuente de subsalicilato de bismuto en la CIROP de la L-LA.



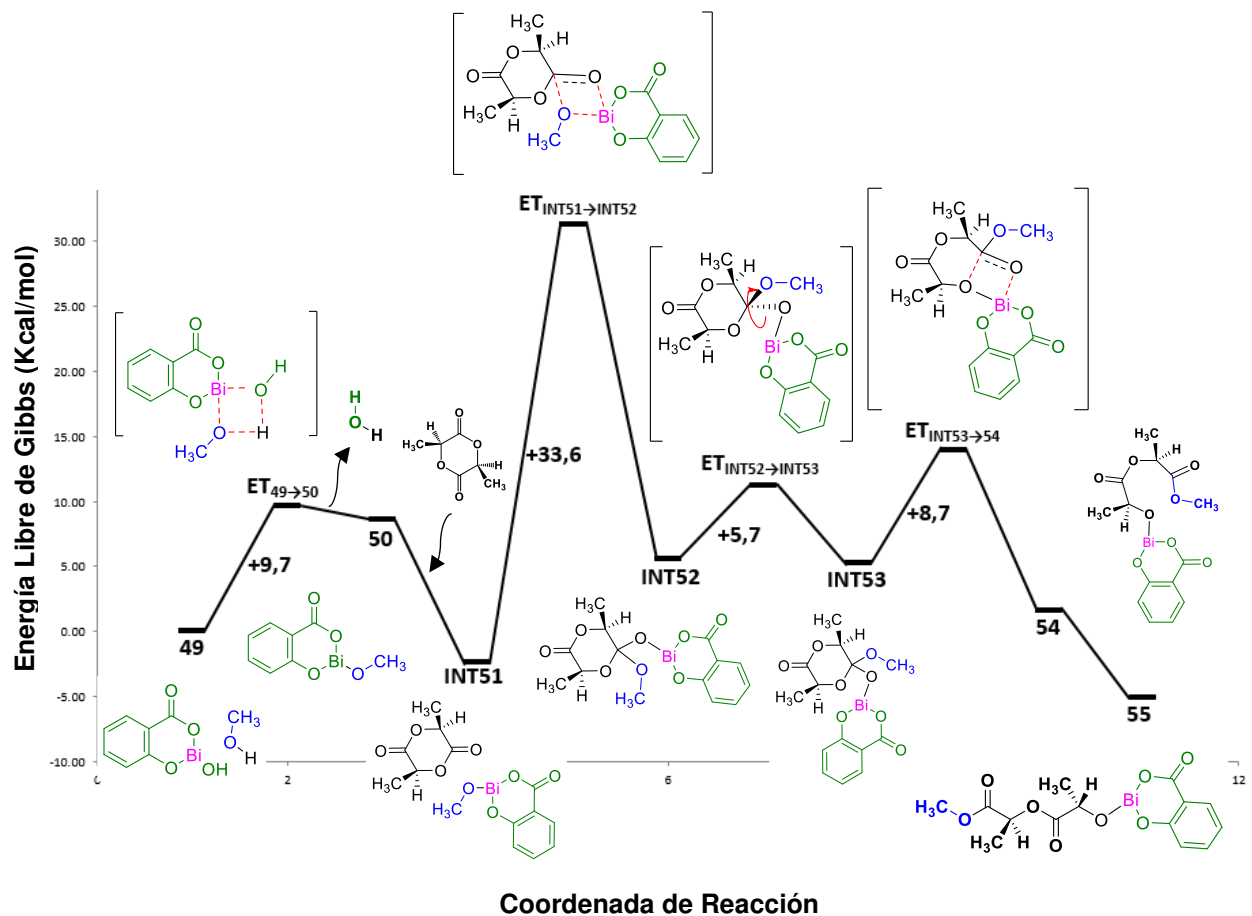
# Apéndice I



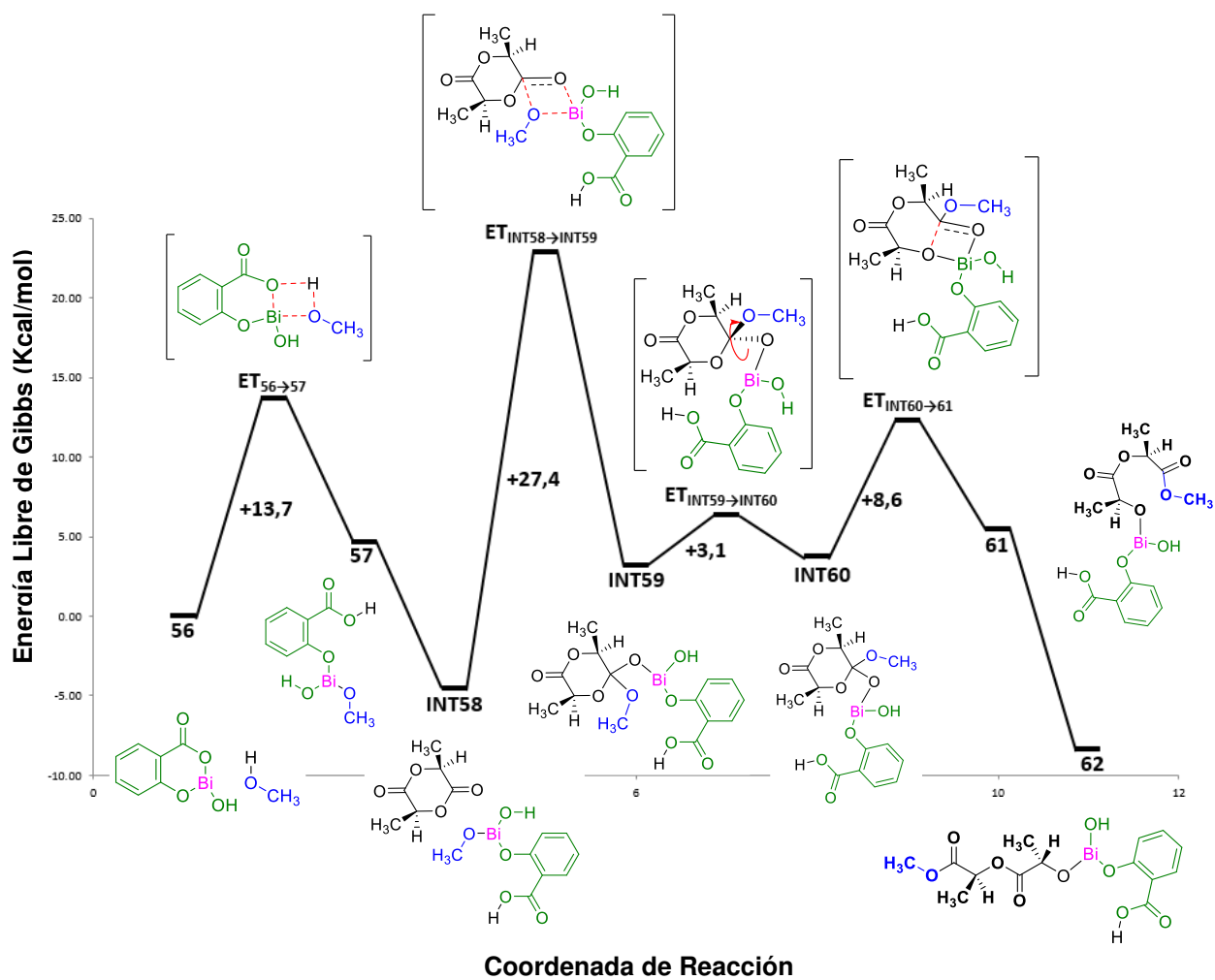
**Figura 26.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con citrato de bismuto, empleando como iniciador al metanol. La reacción de CI es iniciada por el alcóxido de bismuto **12b**.  $\delta E = 21,5 \text{ Kcal/mol}$ .



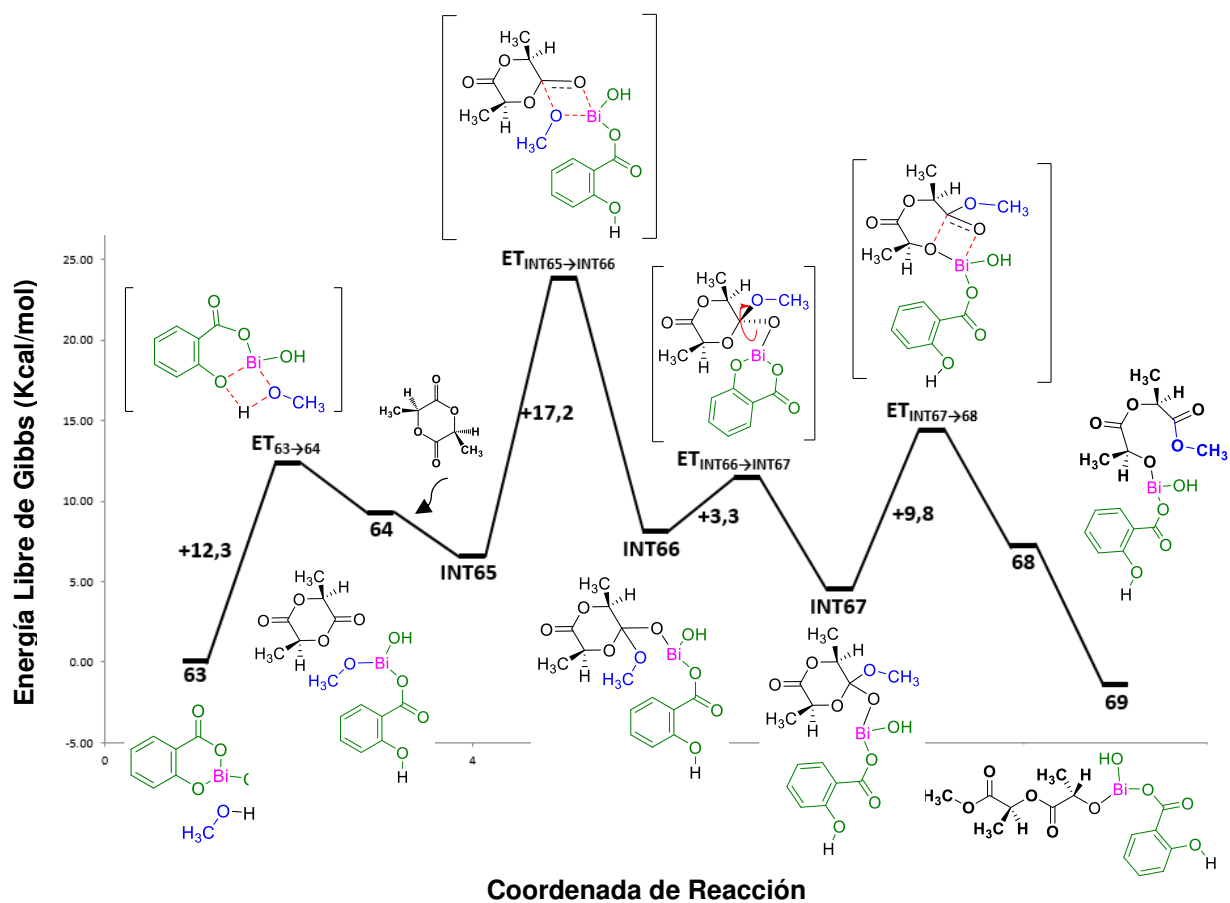
**Figura 27.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con citrato de bismuto, empleando como iniciador al metanol. La reacción de CI es iniciada por el alcóxido de bismuto 13a.  $\delta E = 27,3$  Kcal/mol.



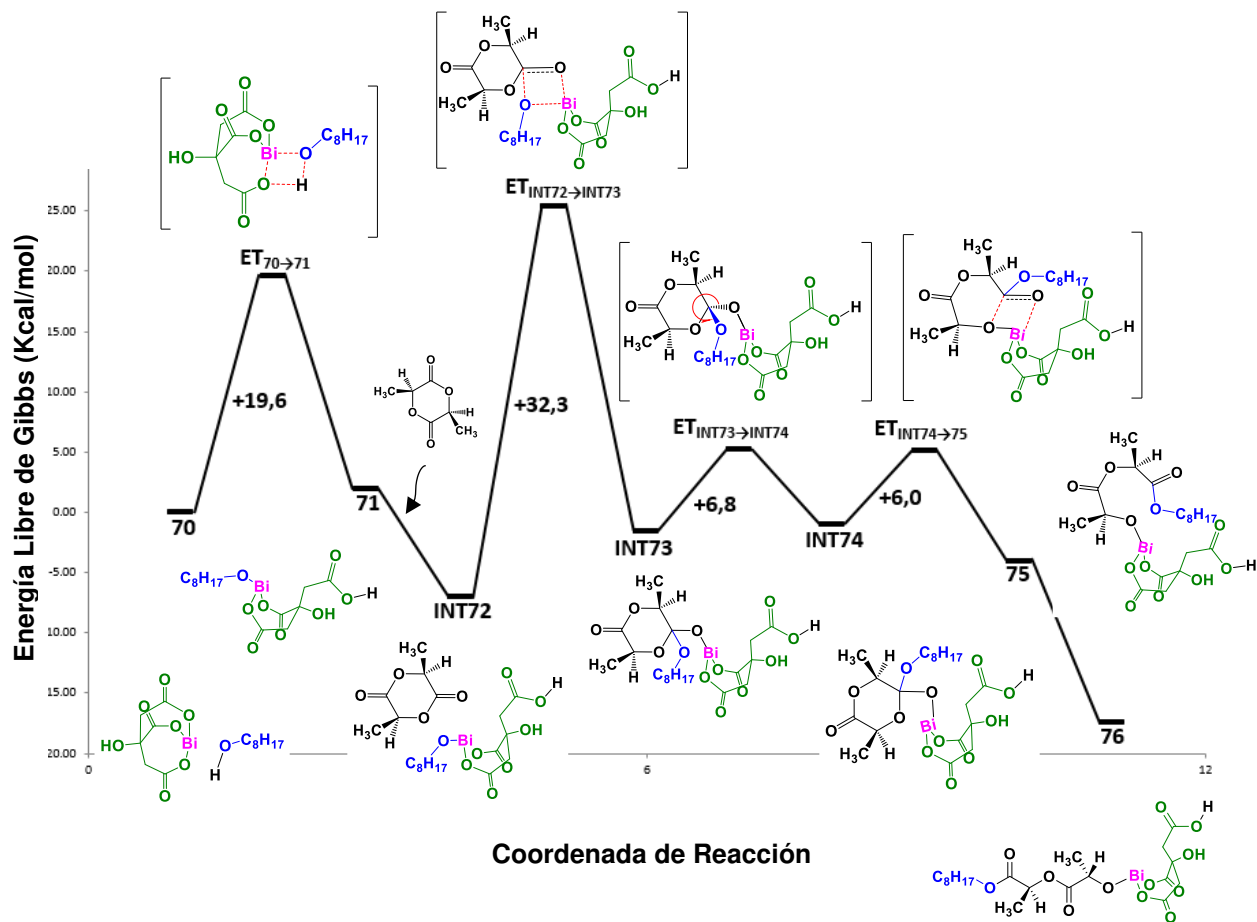
**Figura 28.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con subsalicilato de bismuto, empleando como iniciador al metanol. La reacción de CI es iniciada por el alcóxido de bismuto **14a**.  $\delta E = 33,6$  Kcal/mol.



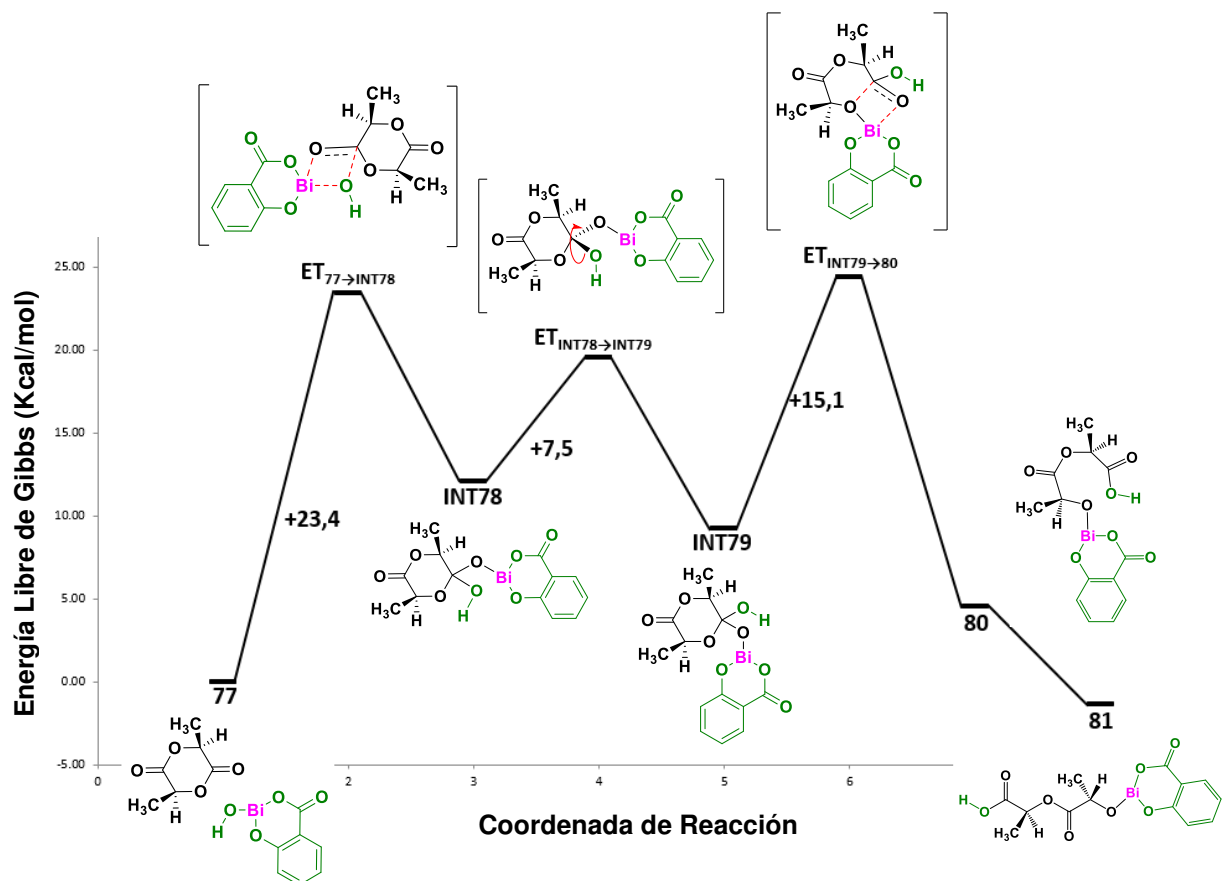
**Figura 29.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con subsalicilato de bismuto, empleando como iniciador al metanol. La reacción de CI es iniciada por el alcóxido de bismuto **15a**.  $\delta E = 27,4 \text{ Kcal/mol}$ .



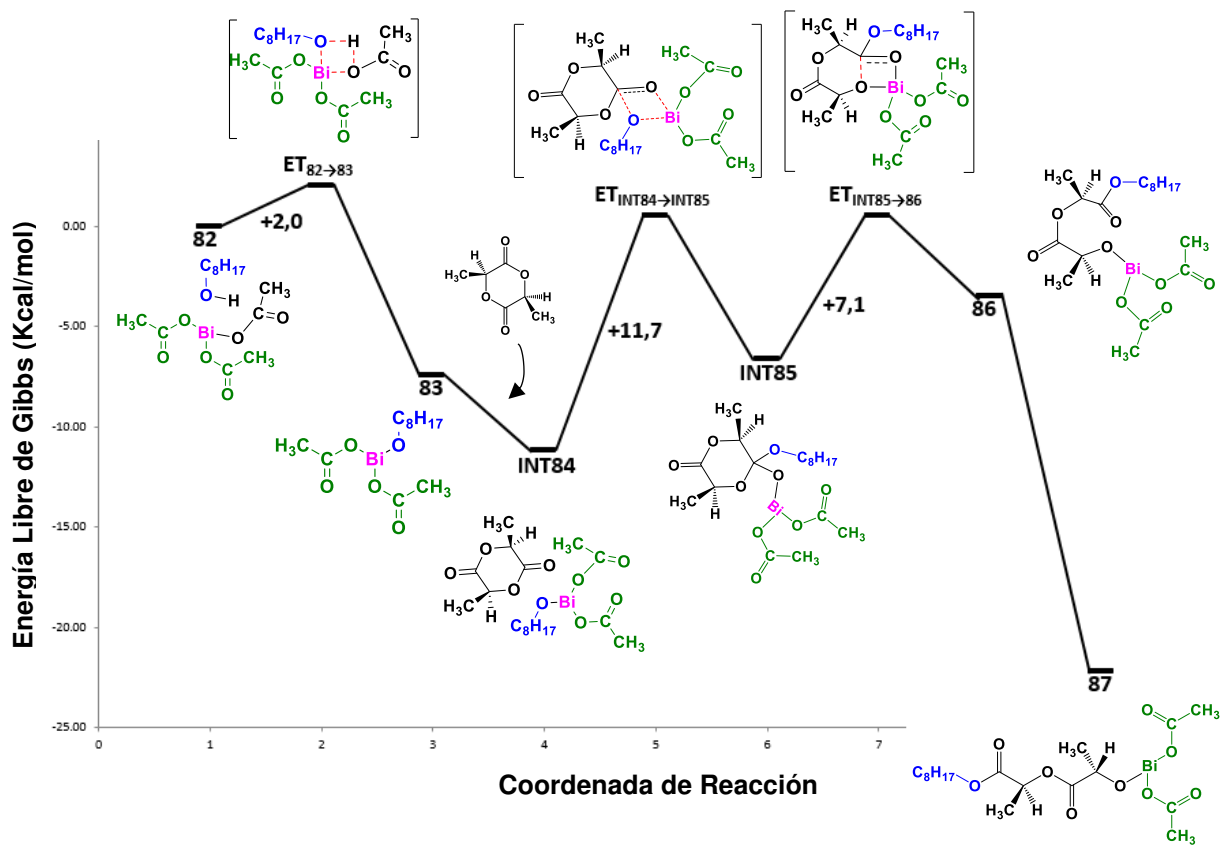
**Figura 30.** Diagrama de energía en fase gas a 25 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con subsalicilato de bismuto, empleando como iniciador al metanol. La reacción de CI es iniciada por el alcóxido de bismuto **16a**.  $\delta E = 23,8$  Kcal/mol.



**Figura 31.** Diagrama de energía en fase gas a 170 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con citrato de bismuto, empleando el 1-octanol como iniciador.  $\delta E = 32,3$  Kcal/mol.



**Figura 32.** Diagrama de energía en fase gas a 170 °C para la CIROP de la L-LA catalizada con subsalicilato de bismuto, sin iniciador (1-Octanol). La reacción de Cl es iniciada por el catalizador (subsalicilato de bismuto)  $\delta E = 24,4 \text{ Kcal/mol}$ .



**Figura 33.** Diagrama de energía en fase gas a 170 °C de la CIROP de la L-LA catalizada con acetato de Bismuto, empleando el 1-octanol como iniciador.  $\delta E = 11,7$  Kcal/mol.



**Tabla R11.** Coordenadas cartesianas de las optimizaciones de geometría cada una de las especies químicas propuestas en los mecanismos de reacción de esta tesis, calculadas a nivel D3-PBE0/LANL2DZpd,6-31G(d).

**Figura 17**

**Aducto 13**

6	-1.450518000	0.944194000	-1.481074000
6	-2.278193000	-0.143476000	-0.716807000
6	-2.183109000	-0.056573000	0.825286000
1	-0.681040000	0.463053000	-2.088763000
1	-2.177032000	1.425374000	-2.137837000
83	0.977542000	0.000105000	0.692705000
8	-0.998993000	-0.167365000	1.395125000
8	0.462505000	1.778224000	-0.221206000
8	0.498086000	-1.222982000	-0.896307000
8	-3.206392000	0.056987000	1.466462000
8	-3.623814000	0.027345000	-1.054719000
1	-4.087145000	0.100286000	-0.195153000
6	-1.874672000	-1.575697000	-1.166071000
6	-0.535659000	-2.082990000	-0.684869000
1	-1.892723000	-1.585468000	-2.263374000
1	-2.642467000	-2.269571000	-0.816146000
8	-0.374116000	-3.155571000	-0.161078000
6	-0.797887000	2.047881000	-0.667179000
8	-1.296162000	3.122977000	-0.471873000
8	2.727372000	0.615291000	-0.919793000
1	2.264126000	1.384639000	-1.296025000
6	3.209652000	-0.232851000	-1.966893000
1	3.735938000	-1.058171000	-1.485816000
1	3.912835000	0.321915000	-2.594997000
1	2.385961000	-0.632915000	-2.563667000

**ET<sub>13</sub>→<sub>14</sub>**

6	1.363614000	1.103797000	1.302812000
6	2.233032000	-0.028878000	0.666002000
6	2.067930000	-0.136458000	-0.868167000
1	0.510303000	0.681423000	1.838061000
1	2.023757000	1.594709000	2.021616000
83	-1.141159000	-0.151645000	-0.603451000
8	0.850714000	-0.230874000	-1.356459000
8	-0.422548000	1.998626000	-0.103871000
8	-0.478212000	-1.315235000	0.955354000
8	3.065401000	-0.164009000	-1.557789000
8	3.571449000	0.259714000	0.925386000
1	4.013337000	0.179014000	0.054917000
6	1.902708000	-1.413403000	1.295686000
6	0.638759000	-2.072140000	0.788461000
1	1.843326000	-1.286933000	2.383820000
1	2.740023000	-2.078871000	1.075447000
8	0.604565000	-3.164965000	0.286139000
6	0.907816000	2.136091000	0.298411000
8	1.590573000	2.982248000	-0.192659000
8	-2.136771000	0.934952000	1.000025000
1	-1.166002000	1.814510000	0.705511000
6	-2.526433000	0.456035000	2.271071000
1	-1.704517000	-0.045858000	2.793778000
1	-3.357236000	-0.252073000	2.170365000
1	-2.872688000	1.306692000	2.868259000

**Aducto 14**

6	1.233754000	-1.019786000	-1.282602000
6	2.011235000	-0.974021000	0.042564000
6	1.125101000	-0.511217000	1.204183000
1	0.928205000	-0.009451000	-1.574208000
1	1.914116000	-1.401178000	-2.047596000
83	-1.542880000	0.152267000	0.372228000
8	0.417300000	0.594761000	0.968580000
8	-0.986140000	-1.636923000	-0.427559000
8	1.092024000	-1.136172000	2.242472000
8	2.490771000	-2.256039000	0.331881000
1	2.275371000	-2.408130000	1.270518000
6	3.233906000	-0.024081000	-0.062860000
1	3.836471000	-0.378194000	-0.905923000
1	3.821645000	-0.137459000	0.851314000
6	0.030295000	-1.943890000	-1.283533000
8	-0.059772000	-2.914966000	-1.981894000
8	-1.455713000	1.175966000	-1.351869000
6	-0.962514000	2.504155000	-1.422204000

**INT15**

6	-4.793855000	0.631060000	-0.668752000
6	-3.466128000	0.248772000	-1.300725000
6	-2.473082000	0.135268000	0.843342000
6	-3.420163000	1.267246000	1.180981000
8	-4.715881000	1.025710000	0.618111000
8	-2.669446000	-0.468927000	-0.321070000
8	-5.848705000	0.582739000	-1.238792000
8	-1.570019000	-0.233621000	1.573699000
6	-3.625724000	-0.639808000	-2.506896000
1	-2.645259000	-0.864719000	-2.934643000
1	-4.135079000	-1.570314000	-2.241474000
1	-4.230627000	-0.121971000	-3.254301000
1	-2.896118000	1.154611000	-1.547878000
6	-3.591927000	1.458617000	2.670596000
1	-2.622000000	1.654993000	3.132422000
1	-4.256714000	2.305878000	2.854508000
1	-4.023714000	0.563654000	3.126733000

1	-1.164104000	2.866139000	-2.435375000
1	-1.469009000	3.183169000	-0.718469000
1	0.118296000	2.543480000	-1.247326000
6	2.909585000	1.428102000	-0.291984000
8	2.413459000	1.890573000	-1.295695000
8	3.251618000	2.188761000	0.759588000
1	3.001526000	3.100225000	0.526754000

1	-2.987757000	2.167797000	0.722349000
6	-0.008259000	1.463195000	-0.339908000
6	1.013292000	2.010256000	0.630768000
6	2.448861000	1.457092000	0.720651000
1	0.558314000	1.959399000	1.629873000
83	0.420417000	-1.499645000	0.154309000
8	1.717070000	-0.752328000	1.596420000
8	0.184728000	0.258264000	-0.879747000
8	-1.007386000	2.105888000	-0.602225000
1	1.101835000	3.071680000	0.392685000
8	3.203184000	2.502170000	1.286962000
1	3.761220000	2.066387000	1.960344000
6	3.110091000	1.047900000	-0.611762000
1	4.150336000	0.788791000	-0.394822000
6	2.562687000	0.258803000	1.691081000
8	3.428474000	0.279572000	2.541817000
8	1.840363000	-1.927260000	-1.239285000
6	2.609855000	-3.099375000	-1.096802000
1	3.463402000	-2.946310000	-0.421536000
1	2.998561000	-3.378984000	-2.082320000
1	2.032876000	-3.962235000	-0.718605000
1	2.634858000	0.170165000	-1.067122000
6	3.075879000	2.154568000	-1.628870000
8	4.259980000	2.311895000	-2.242850000
8	2.105846000	2.819648000	-1.914123000
1	4.126411000	3.020131000	-2.897411000

ET<sub>INT15</sub>→<sub>INT16</sub>

6	4.348229000	1.192665000	1.118778000
6	4.571079000	-0.025594000	0.231348000
6	2.395959000	0.302901000	-0.679654000
6	2.368691000	1.729749000	-0.161910000
8	3.248094000	1.940656000	0.950171000
8	3.634116000	-0.209602000	-0.828608000
8	5.122819000	1.446256000	2.004208000
8	1.597439000	0.020761000	-1.645705000
6	5.960891000	-0.003717000	-0.377567000
1	6.127551000	-0.923564000	-0.944198000
1	6.071690000	0.848282000	-1.055482000
1	6.705849000	0.075752000	0.416601000
1	4.478383000	-0.892022000	0.900585000
6	2.721268000	2.692620000	-1.283405000
1	1.984586000	2.612728000	-2.086110000
1	2.726289000	3.714758000	-0.895309000
1	3.710708000	2.465681000	-1.693440000
1	1.364925000	1.941237000	0.213138000
6	-2.196636000	-1.549416000	1.611969000
6	-2.527157000	-0.118072000	2.046033000
6	-2.993157000	0.849460000	0.902213000
1	-1.635730000	0.335570000	2.488713000
83	-0.057224000	-1.180008000	-0.693207000
8	-0.859660000	0.800042000	-0.153301000
8	-0.947022000	-1.727010000	1.164871000
8	-3.002212000	-2.444083000	1.710728000
1	-3.320232000	-0.154699000	2.797009000
8	-2.777367000	2.181104000	1.283003000
1	-1.825950000	2.346936000	1.193615000

INT16

6	-5.133555000	0.550582000	-0.194628000
6	-4.320826000	-0.736498000	-0.319813000
6	-2.436361000	0.545032000	0.366434000
6	-3.336208000	1.539432000	1.088894000
8	-4.600341000	1.623830000	0.415588000
8	-3.059707000	-0.715825000	0.348195000
8	-6.232449000	0.620731000	-0.680093000
8	-1.237771000	0.419241000	0.977202000
6	-5.109898000	-1.921042000	0.206194000
1	-4.555467000	-2.846703000	0.026810000
1	-5.284325000	-1.824074000	1.282276000
1	-6.072929000	-1.972416000	-0.305995000
1	-4.150020000	-0.852886000	-1.398081000
6	-3.527215000	1.182865000	2.548758000
1	-2.568027000	1.233170000	3.070233000
1	-4.226381000	1.886277000	3.009263000
1	-3.922247000	0.167927000	2.651543000
1	-2.909194000	2.542005000	1.005116000
6	2.186454000	1.175432000	-1.094998000
6	2.806499000	1.248751000	0.295760000
6	3.458128000	-0.086725000	0.788478000
1	2.053632000	1.510960000	1.042725000
83	-0.160861000	-0.810964000	-0.331770000
8	1.256090000	-0.871104000	1.258084000
8	0.915471000	0.739560000	-1.186147000
8	2.793293000	1.525480000	-2.078322000
1	3.584384000	2.016372000	0.270097000
8	3.733896000	-0.025532000	2.154606000
1	4.486046000	0.591505000	2.233717000

6	-4.470124000	0.678351000	0.595101000
1	-4.650472000	-0.347352000	0.253190000
6	-2.098000000	0.418243000	-0.241548000
8	-2.410942000	-0.498682000	-1.018774000
8	1.659331000	-0.656105000	0.577918000
6	1.587401000	-0.370956000	1.969281000
1	1.274618000	0.662709000	2.151726000
1	2.565401000	-0.539148000	2.430540000
1	0.853633000	-1.051611000	2.407439000
1	-5.053960000	0.830954000	1.506061000
6	-5.015410000	1.634230000	-0.437659000
8	-6.145762000	2.054149000	-0.446880000
8	-4.115385000	1.951950000	-1.386336000
1	-4.573486000	2.556179000	-1.996181000

6	4.688708000	-0.458105000	-0.043600000
1	4.994676000	-1.485454000	0.189535000
6	2.331374000	-1.072751000	0.538677000
8	2.313956000	-1.794511000	-0.461068000
8	-2.239956000	0.836210000	-1.022769000
6	-1.855482000	2.172315000	-1.341439000
1	-1.079906000	2.532513000	-0.658853000
1	-2.730684000	2.830170000	-1.320023000
1	-1.444133000	2.140522000	-2.350864000
1	4.468053000	-0.435179000	-1.114417000
6	5.860573000	0.440918000	0.234815000
8	5.954578000	1.218373000	1.167168000
8	6.837758000	0.286922000	-0.660584000
1	7.556269000	0.887105000	-0.392264000

ET<sub>INT16</sub>→INT17

6	-5.007537000	0.685636000	-0.536354000
6	-3.958676000	-0.250320000	-1.134766000
6	-2.401508000	0.763203000	0.362500000
6	-3.520860000	1.169045000	1.324678000
8	-4.738955000	1.365473000	0.589341000
8	-2.810992000	-0.421904000	-0.300601000
8	-6.063275000	0.838182000	-1.094594000
8	-1.263366000	0.470107000	1.040355000
6	-4.550977000	-1.618145000	-1.411091000
1	-3.819441000	-2.248632000	-1.925646000
1	-4.846209000	-2.110232000	-0.478935000
1	-5.433118000	-1.506190000	-2.044631000
1	-3.645559000	0.224498000	-2.072265000
6	-3.744301000	0.171900000	2.442204000
1	-2.860017000	0.124320000	3.082638000
1	-4.604262000	0.479551000	3.043716000
1	-3.939791000	-0.826039000	2.036928000
1	-3.290285000	2.152163000	1.745022000
6	1.984657000	0.707662000	-1.448579000
6	2.660165000	1.268215000	-0.201086000
6	3.424998000	0.206033000	0.658169000
1	1.926597000	1.723493000	0.468305000
83	-0.176036000	-1.018582000	0.074033000
8	1.309685000	-0.495117000	1.506949000
8	0.739523000	0.213259000	-1.310274000
8	2.528157000	0.730858000	-2.525947000
1	3.381002000	2.022932000	-0.526419000
8	3.754829000	0.730416000	1.908013000
1	4.466482000	1.374775000	1.730637000
6	4.641535000	-0.354750000	-0.083986000
1	5.027159000	-1.232057000	0.449925000
6	2.360470000	-0.863988000	0.817427000
8	2.343336000	-1.870546000	0.105145000
8	-2.214371000	1.689842000	-0.664910000
6	-1.655101000	2.933445000	-0.285721000
1	-0.806536000	2.790715000	0.391134000
1	-2.402544000	3.584504000	0.185983000
1	-1.309389000	3.403881000	-1.207746000
1	4.374455000	-0.694323000	-1.088583000
6	5.759727000	0.644640000	-0.185872000
8	5.837988000	1.689683000	0.434296000

INT17

6	4.469017000	1.476617000	0.322983000
6	3.179214000	1.219678000	1.098610000
6	2.337852000	0.210743000	-0.906530000
6	3.749714000	-0.073806000	-1.427426000
8	4.669545000	0.877030000	-0.863276000
8	2.416234000	0.160982000	0.516321000
8	5.294200000	2.237841000	0.756954000
8	1.442107000	-0.739432000	-1.260466000
6	3.463260000	0.863767000	2.542869000
1	2.522958000	0.771681000	3.094782000
1	4.014843000	-0.079388000	2.612663000
1	4.064591000	1.655252000	2.994535000
1	2.593367000	2.143679000	1.042203000
6	4.227709000	-1.481510000	-1.141418000
1	3.610022000	-2.203895000	-1.681301000
1	5.266741000	-1.591125000	-1.464269000
1	4.172172000	-1.697929000	-0.069623000
1	3.782025000	0.117743000	-2.503993000
6	-1.655403000	1.318521000	0.833056000
6	-2.395294000	1.211234000	-0.495002000
6	-3.299590000	-0.059361000	-0.630946000
1	-1.691580000	1.172405000	-1.329543000
83	0.244570000	-1.169390000	0.409724000
8	-1.317743000	-1.322156000	-1.045331000
8	-0.463073000	0.701916000	0.931794000
8	-2.101163000	1.956499000	1.756281000
1	-3.032812000	2.094059000	-0.591574000
8	-3.696601000	-0.241061000	-1.956182000
1	-4.345275000	0.468627000	-2.124886000
6	-4.484366000	-0.017066000	0.338067000
1	-4.973257000	-0.998710000	0.366418000
6	-2.328472000	-1.156233000	-0.232377000
8	-2.323502000	-1.628401000	0.908238000
8	1.925035000	1.508049000	-1.207780000
6	1.549598000	1.730717000	-2.554817000
1	0.851188000	0.960303000	-2.896957000
1	2.421343000	1.762409000	-3.221825000
1	1.061528000	2.706790000	-2.573799000
1	-4.155407000	0.196118000	1.358883000
6	-5.518618000	0.995888000	-0.065546000
8	-5.579793000	1.558969000	-1.143496000

8	6.707783000	0.254523000	-1.039494000
1	7.394152000	0.945310000	-1.026130000

8	-6.412804000	1.215220000	0.900080000
1	-7.048993000	1.862601000	0.546986000

**ET<sub>INT17→18</sub>**

6	-3.760817000	1.673826000	1.089392000
6	-2.306180000	1.732882000	0.617646000
6	-2.705347000	-1.068115000	0.742380000
6	-4.085976000	-0.631062000	0.270191000
8	-4.515346000	0.570565000	0.915710000
8	-1.834167000	0.447625000	0.287325000
8	-4.252855000	2.640216000	1.610580000
8	-1.989022000	-1.859877000	0.041076000
6	-2.192825000	2.717568000	-0.540705000
1	-1.148323000	2.808198000	-0.849977000
1	-2.792943000	2.389191000	-1.397617000
1	-2.563304000	3.694559000	-0.220166000
1	-1.738510000	2.118346000	1.473847000
6	-4.224888000	-0.544737000	-1.234636000
1	-4.009476000	-1.517088000	-1.686154000
1	-5.248226000	-0.257676000	-1.490758000
1	-3.545884000	0.201650000	-1.658497000
1	-4.787265000	-1.383873000	0.648748000
6	1.927259000	1.628245000	-0.607334000
6	2.455467000	1.147084000	0.744421000
6	3.052488000	-0.297498000	0.721756000
1	1.653424000	1.132039000	1.485874000
83	-0.425878000	-0.525480000	-1.020754000
8	0.822653000	-1.147517000	0.606318000
8	0.670364000	1.293303000	-0.909509000
8	2.614699000	2.299602000	-1.343373000
1	3.240423000	1.836859000	1.066015000
8	3.175139000	-0.809744000	2.015318000
1	3.914745000	-0.312041000	2.413404000
6	4.366718000	-0.349565000	-0.062430000
1	4.646877000	-1.392883000	-0.253226000
6	1.965911000	-1.054519000	-0.015978000
8	2.050183000	-1.304080000	-1.223938000
8	-2.676302000	-1.099533000	2.071044000
6	-1.510556000	-1.654655000	2.686935000
1	-0.645542000	-1.009166000	2.521718000
1	-1.302507000	-2.646330000	2.280782000
1	-1.748805000	-1.712218000	3.748713000
1	4.260917000	0.129918000	-1.039904000
6	5.500754000	0.299034000	0.680831000
8	5.492026000	0.614880000	1.856750000
8	6.569629000	0.486450000	-0.095215000
1	7.254221000	0.889317000	0.468283000

**Aducto 18**

6	3.296824000	1.343120000	1.671577000
6	1.894858000	0.720518000	1.597951000
6	2.818057000	0.846565000	-1.354396000
6	4.102029000	0.554836000	-0.584907000
8	4.199095000	1.239057000	0.658450000
8	1.925231000	-0.478256000	0.865109000
8	3.631914000	1.996818000	2.623668000
8	2.144970000	0.012390000	-1.947852000
6	1.360445000	0.493758000	3.003789000
1	0.358344000	0.061405000	2.938050000
1	2.005492000	-0.208393000	3.540088000
1	1.325619000	1.429783000	3.564832000
1	1.264384000	1.471115000	1.092405000
6	4.482888000	-0.908098000	-0.493052000
1	4.467622000	-1.362746000	-1.488433000
1	5.498599000	-0.981547000	-0.094536000
1	3.803764000	-1.446388000	0.167751000
1	4.870853000	1.063962000	-1.184007000
6	-2.211931000	-1.183263000	1.334836000
6	-2.522274000	0.314596000	1.284537000
6	-2.786158000	0.860271000	-0.158034000
1	-1.688339000	0.897117000	1.682039000
83	0.490474000	-1.259678000	-0.351574000
8	-0.446950000	0.662766000	-0.586388000
8	-0.929947000	-1.532227000	1.173636000
8	-3.085612000	-1.994882000	1.535530000
1	-3.415951000	0.495041000	1.887924000
8	-2.666015000	2.251609000	-0.203560000
1	-3.451858000	2.588243000	0.268218000
6	-4.125522000	0.361847000	-0.707185000
1	-4.184694000	0.553615000	-1.785593000
6	-1.636396000	0.235603000	-0.920819000
8	-1.777655000	-0.796963000	-1.581376000
8	2.583391000	2.141755000	-1.390029000
6	1.474695000	2.604901000	-2.179256000
1	0.541057000	2.405843000	-1.651879000
1	1.471125000	2.101804000	-3.148358000
1	1.638344000	3.675486000	-2.295356000
1	-4.223121000	-0.720020000	-0.576403000
6	-5.297299000	1.042175000	-0.056788000
8	-5.242287000	2.031906000	0.650284000
8	-6.453587000	0.446984000	-0.354349000
1	-7.152257000	0.960291000	0.089388000

**Aducto 19**

6	2.212044000	-0.575765000	0.190069000
6	1.533460000	-1.502031000	1.190067000
6	4.567023000	1.281033000	0.030796000
6	3.078803000	1.581576000	-0.076154000
8	2.372680000	0.645724000	0.727866000
8	0.781399000	-2.481119000	0.513066000

8	2.571331000	-0.892640000	-0.915703000
8	5.063708000	0.467917000	0.769680000
6	2.603251000	-2.196703000	2.021973000
1	2.129204000	-2.831880000	2.775616000
1	3.223264000	-2.819075000	1.370162000
1	3.243506000	-1.459273000	2.515898000
1	0.891661000	-0.896807000	1.844363000
6	2.724865000	2.970888000	0.421596000
1	3.256011000	3.724589000	-0.165296000
1	1.647914000	3.120579000	0.308300000
1	2.995243000	3.085056000	1.476115000
1	2.779112000	1.455653000	-1.121332000
6	-2.449196000	-0.038178000	1.453737000
6	-1.648257000	1.224553000	1.142011000
6	-1.789639000	1.715745000	-0.336635000
1	-0.580331000	1.064796000	1.307398000
83	-0.947883000	-2.084021000	-0.432588000
8	-0.370734000	-0.092491000	-0.991547000
8	-1.835689000	-1.213885000	1.228431000
8	-3.564917000	0.019108000	1.911274000
1	-2.006154000	2.019171000	1.802299000
8	-0.787833000	2.638342000	-0.654233000
1	-1.045366000	3.455763000	-0.184414000
6	-3.193937000	2.259838000	-0.616421000
1	-3.332963000	2.391493000	-1.696657000
6	-1.568191000	0.421978000	-1.099722000
8	-2.516603000	-0.241843000	-1.524550000
8	5.257088000	2.063122000	-0.808622000
6	6.669901000	1.866081000	-0.788542000
1	6.915093000	0.836156000	-1.060355000
1	7.073114000	2.075705000	0.205826000
1	7.075725000	2.563353000	-1.521493000
1	-3.961561000	1.553949000	-0.287302000
6	-3.435735000	3.589915000	0.039951000
8	-2.579068000	4.313276000	0.516350000
8	-4.725217000	3.928951000	0.033579000
1	-4.784697000	4.805213000	0.454571000

## Figura 19

### Aducto 20

6	-2.247735000	-0.729679000	0.117155000
6	-2.461419000	0.128823000	1.348440000
6	-4.275788000	1.199635000	0.243688000
6	-3.366725000	1.039147000	-0.964282000
8	-2.843728000	-0.315557000	-0.982050000
8	-3.812504000	0.618631000	1.366838000
8	-1.586465000	-1.760854000	0.108807000
8	-5.328604000	1.776352000	0.227251000
6	-2.210940000	-0.612434000	2.639264000
1	-2.394245000	0.058853000	3.482143000
1	-2.876539000	-1.476058000	2.722257000
1	-1.173453000	-0.956864000	2.665860000
1	-1.780277000	0.987085000	1.250331000
6	-4.083899000	1.271149000	-2.268957000
1	-4.480216000	2.288767000	-2.284010000

### ET<sub>20→21</sub>

6	-1.783667000	-0.176288000	-0.312180000
6	-3.269171000	-0.178218000	0.067994000
6	-3.295480000	2.194009000	-0.093098000
6	-1.879615000	2.049610000	0.449135000
8	-1.219040000	1.037646000	-0.331790000
8	-3.883689000	1.023151000	-0.420382000
8	-1.312187000	-1.035086000	-1.130036000
8	-3.859470000	3.240045000	-0.258740000
6	-4.018450000	-1.348630000	-0.518132000
1	-5.076295000	-1.274987000	-0.253369000
1	-3.916684000	-1.360711000	-1.605792000
1	-3.615304000	-2.282699000	-0.119073000
1	-3.342989000	-0.186139000	1.160416000
6	-1.072142000	3.318577000	0.352934000
1	-1.582678000	4.114160000	0.900225000

1	-3.391290000	1.142733000	-3.104470000	1	-0.082096000	3.153157000	0.784176000
1	-4.920605000	0.576276000	-2.379505000	1	-0.970543000	3.626828000	-0.690776000
1	-2.502025000	1.711431000	-0.855416000	1	-1.924402000	1.711541000	1.495903000
6	2.944786000	0.762146000	-0.266163000	6	2.198471000	0.690330000	-0.833601000
6	0.492879000	1.569343000	-0.264433000	6	1.554526000	0.400531000	1.575377000
6	4.293652000	1.107352000	-0.075738000	6	2.866307000	1.429095000	-1.820097000
6	1.953940000	1.754816000	-0.061159000	6	2.240542000	1.151718000	0.500204000
6	4.659611000	2.384450000	0.311612000	6	3.542346000	2.595382000	-1.494099000
1	5.035352000	0.332350000	-0.242882000	1	2.819847000	1.070310000	-2.843574000
6	2.356643000	3.042060000	0.335374000	6	2.893164000	2.351972000	0.801285000
6	3.686841000	3.365554000	0.525578000	6	3.558035000	3.070055000	-0.180325000
1	5.711821000	2.618812000	0.452225000	1	4.052350000	3.149832000	-2.277788000
1	1.573606000	3.780065000	0.477332000	1	2.878164000	2.694193000	1.832536000
1	3.970132000	4.368250000	0.830469000	1	4.080345000	3.988654000	0.068887000
83	0.914785000	-1.489310000	-0.279689000	83	0.531275000	-1.771471000	-0.064412000
8	0.023160000	0.367672000	-0.600442000	8	1.665648000	-0.926296000	1.493215000
8	2.702522000	-0.500251000	-0.648121000	8	1.498992000	-0.381265000	-1.245316000
8	-0.299433000	2.490326000	-0.137355000	8	0.898554000	0.938375000	2.456907000
8	1.047767000	-1.295168000	1.726596000	8	-1.034602000	-0.935978000	1.191268000
1	1.627777000	-0.562339000	1.985407000	1	-0.658432000	-0.345664000	1.881021000

## INT21

6	1.214974000	0.788048000	-1.014418000
6	2.544238000	1.106818000	-1.705181000
6	3.484363000	0.957336000	0.471260000
6	2.288031000	1.811368000	0.890127000
8	1.088316000	1.532706000	0.159716000
8	3.613830000	0.706691000	-0.842989000
8	1.208915000	-0.576993000	-0.739805000
8	4.323360000	0.584086000	1.248483000
6	2.735571000	0.399815000	-3.024524000
1	3.702433000	0.673559000	-3.456080000
1	2.708603000	-0.682102000	-2.873641000
1	1.940549000	0.686672000	-3.717596000
1	2.574691000	2.196680000	-1.841433000
6	1.999274000	1.696495000	2.369885000
1	2.875846000	2.004558000	2.943889000
1	1.145352000	2.325705000	2.632087000
1	1.751147000	0.665557000	2.633031000
1	2.577988000	2.848071000	0.649087000
6	-2.482658000	0.137242000	-0.577840000
6	-1.451092000	0.613516000	1.762818000
6	-3.314834000	0.595494000	-1.609104000
6	-2.265427000	0.956500000	0.554643000
6	-3.923912000	1.837053000	-1.535174000
1	-3.454278000	-0.054912000	-2.466637000
6	-2.898647000	2.210657000	0.599146000
6	-3.714066000	2.658601000	-0.424965000
1	-4.561093000	2.169395000	-2.350526000
1	-2.726332000	2.813510000	1.484811000
1	-4.188282000	3.633131000	-0.360872000
83	-0.234089000	-1.692038000	0.163241000
8	-0.708265000	-0.510070000	1.763906000
8	-1.956698000	-1.093677000	-0.753586000
8	-1.457995000	1.313377000	2.749136000
8	0.168928000	1.153294000	-1.842073000
1	-0.455282000	1.670374000	-1.307506000

## ET<sub>INT21</sub>→INT22

6	1.520167000	0.759124000	0.998059000
6	2.229234000	2.113837000	0.892074000
6	3.640920000	1.137460000	-0.745787000
6	3.731050000	0.003019000	0.272641000
8	2.469497000	-0.305080000	0.869625000
8	2.902621000	2.192598000	-0.370607000
8	0.573297000	0.664424000	0.029846000
8	4.223191000	1.128499000	-1.798379000
6	1.275013000	3.280407000	0.971028000
1	1.826038000	4.220368000	0.879565000
1	0.542127000	3.210147000	0.164034000
1	0.747760000	3.263027000	1.928146000
1	2.977491000	2.169960000	1.697522000
6	4.292174000	-1.260622000	-0.337904000
1	5.296329000	-1.075723000	-0.725226000
1	4.336642000	-2.050365000	0.417376000
1	3.667774000	-1.593831000	-1.172261000
1	4.410503000	0.356950000	1.066932000
6	-2.483081000	0.291698000	-1.044131000
6	-2.515140000	-0.602249000	1.398936000
6	-3.039980000	1.174278000	-1.977535000
6	-2.955015000	0.297920000	0.287860000
6	-4.040799000	2.059385000	-1.611937000
1	-2.654800000	1.140908000	-2.991887000
6	-3.970800000	1.205654000	0.626304000
6	-4.511799000	2.081840000	-0.298123000
1	-4.453323000	2.737306000	-2.354780000
1	-4.324811000	1.183807000	1.651837000
1	-5.296663000	2.772112000	-0.004008000
83	-0.092030000	-1.267448000	-0.299888000
8	-1.439511000	-1.399318000	1.222503000
8	-1.537103000	-0.550609000	-1.529533000
8	-3.111699000	-0.655443000	2.448973000
8	0.911251000	0.581591000	2.235699000
1	1.599456000	0.359702000	2.879558000

**INT22**

6	1.347599000	1.349422000	0.074487000
6	2.456126000	1.955407000	-0.806276000
6	3.935567000	0.146144000	-0.392001000
6	3.293887000	0.195977000	0.991206000
8	1.881804000	0.195744000	0.784678000
8	3.330358000	0.930189000	-1.305445000
8	0.297532000	0.834293000	-0.648470000
8	4.851597000	-0.571806000	-0.694309000
6	1.906965000	2.709370000	-1.991839000
1	2.726431000	3.147735000	-2.567719000
1	1.330309000	2.037952000	-2.631950000
1	1.248042000	3.507436000	-1.639633000
1	3.038180000	2.630413000	-0.167878000
6	3.671227000	-0.989724000	1.846131000
1	4.750839000	-0.995765000	2.012551000
1	3.156372000	-0.933553000	2.808756000
1	3.409204000	-1.927596000	1.346727000
1	3.568209000	1.130540000	1.502427000
6	-2.916434000	-0.312754000	-0.590918000
6	-1.727202000	0.519295000	1.520765000
6	-4.074382000	-0.292086000	-1.379713000
6	-2.881982000	0.460772000	0.591903000
6	-5.167430000	0.479716000	-1.019763000
1	-4.077700000	-0.889187000	-2.286325000
6	-3.987707000	1.261687000	0.913339000
6	-5.130180000	1.268546000	0.132179000
1	-6.052837000	0.476258000	-1.650370000
1	-3.918106000	1.870162000	1.809814000
1	-5.981690000	1.881721000	0.410557000
83	-0.046717000	-1.146792000	-0.175498000
8	-0.914479000	-0.550027000	1.584569000
8	-1.899083000	-1.068255000	-1.049953000
8	-1.514633000	1.483433000	2.235922000
8	0.984222000	2.331540000	0.947430000
1	0.185349000	2.056073000	1.447039000

**Aducto 23**

6	2.083892000	1.591122000	-0.158468000
6	3.011847000	1.318646000	1.012011000
6	2.881823000	-1.107231000	0.984126000
6	1.500166000	-1.063217000	1.667635000
8	0.575510000	-0.264702000	0.966162000
8	3.596635000	0.037960000	0.862331000
8	2.013937000	0.849961000	-1.137043000
8	3.375292000	-2.132691000	0.589542000
6	4.144597000	2.328759000	1.089958000
1	4.771328000	2.109257000	1.958177000
1	4.764000000	2.272421000	0.190260000
1	3.740856000	3.339920000	1.187153000
1	2.391719000	1.375818000	1.914547000
6	0.986554000	-2.471802000	1.906663000

**ET<sub>INT22→23</sub>**

6	1.416086000	1.011530000	0.936617000
6	2.756008000	0.727283000	1.567848000
6	3.948311000	0.454824000	-0.585759000
6	2.914957000	-0.515763000	-1.181154000
8	1.902104000	-0.842267000	-0.291421000
8	3.827192000	0.965680000	0.670062000
8	0.354772000	0.449709000	1.371653000
8	4.922778000	0.767602000	-1.217803000
6	2.975983000	1.659864000	2.752135000
1	3.942987000	1.434781000	3.209606000
1	2.981049000	2.700581000	2.416404000
1	2.188179000	1.523057000	3.499292000
1	2.744354000	-0.314614000	1.894081000
6	2.419149000	0.038591000	-2.516001000
1	1.788900000	-0.710332000	-3.007203000
1	1.820952000	0.940932000	-2.369211000
1	3.268060000	0.269313000	-3.164143000
1	3.516232000	-1.415942000	-1.397021000
6	-3.120980000	-0.176180000	0.234327000
6	-1.397876000	1.246783000	-0.904192000
6	-4.454053000	-0.335590000	0.650989000
6	-2.781881000	0.993474000	-0.486191000
6	-5.407699000	0.626067000	0.362151000
1	-4.705274000	-1.231510000	1.210234000
6	-3.750848000	1.977459000	-0.725157000
6	-5.063546000	1.793827000	-0.327520000
1	-6.433088000	0.473642000	0.689654000
1	-3.443818000	2.880765000	-1.244039000
1	-5.812865000	2.549972000	-0.540001000
83	-0.169667000	-1.288083000	0.099624000
8	-0.628825000	0.225457000	-1.254041000
8	-2.238252000	-1.110648000	0.570998000
8	-0.922219000	2.387221000	-0.927391000
8	1.408709000	1.985664000	0.103406000
1	0.494941000	2.169902000	-0.338683000

**Aducto 24**

6	-4.885978000	1.321113000	-0.076749000
6	-4.082720000	0.039412000	-0.217216000
6	-1.917240000	-0.414291000	0.597433000
6	-0.953724000	-0.263087000	1.758565000
8	0.239645000	-0.926838000	1.513250000
8	-3.120133000	0.066218000	0.842878000
8	-4.698107000	2.186602000	0.735909000
8	-1.598439000	-0.928658000	-0.470321000
6	-4.933759000	-1.215551000	-0.120949000
1	-4.302788000	-2.098591000	-0.254057000
1	-5.425470000	-1.272781000	0.854752000
1	-5.697204000	-1.209319000	-0.902569000
1	-3.553871000	0.064131000	-1.176030000
6	-0.740215000	1.221283000	2.068114000

1	1.646183000	-3.030065000	2.577006000	1	-1.686866000	1.712595000	2.312883000
1	-0.013197000	-2.413884000	2.345738000	1	-0.058305000	1.300008000	2.918363000
1	0.935707000	-3.036800000	0.968326000	1	-0.280826000	1.730043000	1.214958000
1	1.639403000	-0.570706000	2.643592000	1	-1.450339000	-0.732543000	2.623659000
6	-2.768448000	-0.523520000	0.153893000	6	1.675658000	1.414988000	-0.802474000
6	-1.685204000	1.766693000	-0.335659000	6	3.404045000	0.001561000	0.542284000
6	-3.842000000	-1.209064000	0.744428000	6	1.300606000	2.693976000	-1.245684000
6	-2.731451000	0.888446000	0.240775000	6	2.818673000	1.279232000	0.018769000
6	-4.847735000	-0.529150000	1.409066000	6	2.020315000	3.820351000	-0.883866000
1	-3.850295000	-2.291512000	0.661355000	1	0.422373000	2.763593000	-1.880722000
6	-3.760269000	1.550497000	0.931566000	6	3.523487000	2.441440000	0.369957000
6	-4.812010000	0.864259000	1.509603000	6	3.142841000	3.699300000	-0.063009000
1	-5.665541000	-1.088662000	1.856354000	1	1.702446000	4.796795000	-1.241125000
1	-3.698635000	2.632605000	0.986995000	1	4.397837000	2.304031000	0.998054000
1	-5.597473000	1.401930000	2.031766000	1	3.713707000	4.576050000	0.227961000
83	0.045474000	-0.681221000	-0.987845000	83	0.862772000	-1.452242000	-0.372989000
8	-0.704009000	1.238390000	-1.093230000	8	2.807816000	-1.155040000	0.234252000
8	-1.859895000	-1.282785000	-0.477073000	8	0.876128000	0.412286000	-1.225082000
8	-1.672159000	2.971915000	-0.177211000	8	4.425685000	0.001983000	1.194275000
8	1.372979000	2.675549000	0.010136000	8	-5.845989000	1.363116000	-1.015205000
1	0.604731000	2.665651000	-0.612636000	1	-6.315528000	2.206339000	-0.888721000

## Figura 20

### Aducto 25

83	0.115172000	0.098131000	0.502577000
8	1.692421000	-1.073076000	-0.282351000
6	3.011769000	-0.939864000	-0.145687000
8	-1.053039000	-0.530638000	-1.063464000
6	-1.479324000	-1.773111000	-1.347270000
8	0.786984000	1.731052000	-0.798493000
6	-0.255533000	2.483875000	-0.677858000
8	3.778352000	-1.810056000	-0.484768000
8	-2.365821000	-1.935658000	-2.150220000
8	-1.175404000	2.134404000	0.091786000
6	-0.800939000	-2.912445000	-0.622167000
6	-0.318088000	3.735163000	-1.494408000
6	3.482929000	0.372187000	0.454470000
1	4.572370000	0.386751000	0.506318000
1	0.282850000	-2.873655000	-0.772285000
1	-0.567653000	3.458459000	-2.524754000
1	0.656717000	4.227870000	-1.511142000
1	-1.087653000	4.404161000	-1.108285000
1	-1.203180000	-3.861613000	-0.977805000
1	-0.989654000	-2.838468000	0.458359000
1	3.131120000	1.216113000	-0.148588000
1	3.089632000	0.497416000	1.474004000
6	-3.455308000	-0.146185000	0.954676000
1	-3.220185000	0.799565000	0.467449000
1	-4.281657000	0.001174000	1.659477000
1	-3.737008000	-0.875791000	0.188304000
8	-2.270850000	-0.545782000	1.652263000
1	-2.459192000	-1.366506000	2.126484000

### ET<sub>25→26</sub>

83	-0.287770000	-0.291247000	-0.702685000
8	1.728273000	0.344097000	-0.553949000
6	2.803606000	-0.437028000	-0.453655000
8	-0.376803000	1.343766000	0.866007000
6	0.552146000	2.088188000	1.548890000
8	-0.132124000	-1.550662000	1.195660000
6	-1.390362000	-1.515908000	1.427747000
8	3.853414000	-0.011371000	-0.029687000
8	0.497631000	3.287732000	1.500512000
8	-2.149356000	-0.868093000	0.657846000
6	1.542135000	1.289218000	2.337946000
6	-1.931417000	-2.224608000	2.630407000
6	2.631899000	-1.880475000	-0.889791000
1	3.596863000	-2.389001000	-0.873928000
1	1.171718000	0.287211000	2.563253000
1	-2.992761000	-2.441143000	2.501366000
1	-1.813604000	-1.565412000	3.498101000
1	-1.364896000	-3.137751000	2.823690000
1	1.783518000	1.830508000	3.255325000
1	2.457295000	1.192189000	1.741765000
1	1.954360000	-2.402929000	-0.201275000
1	2.215049000	-1.942083000	-1.902978000
6	-2.630543000	1.701440000	-1.534309000
1	-2.837733000	1.082614000	-2.417077000
1	-2.893458000	2.736289000	-1.778296000
1	-3.262455000	1.354661000	-0.706290000
8	-1.254689000	1.649003000	-1.208091000
1	-0.924518000	1.887620000	-0.010558000

### INT27



**Aducto 26**

83	0.357470000	0.428196000	-0.546441000	6	-4.675789000	-0.814808000	0.312974000
8	1.368936000	1.824661000	0.479321000	6	-3.311823000	-1.112057000	0.906305000
8	-1.193888000	0.454054000	0.823015000	6	-2.257191000	-0.110844000	-0.994882000
6	-2.482301000	0.140495000	0.614429000	6	-3.573543000	0.556093000	-1.338342000
8	1.363233000	-1.120132000	0.596572000	8	-4.730340000	-0.108662000	-0.827938000
6	0.688025000	-2.162285000	0.218018000	8	-2.224376000	-1.007532000	-0.026093000
8	-3.257335000	0.092531000	1.536251000	8	-5.679459000	-1.205206000	0.844660000
8	-0.224868000	-2.040477000	-0.615765000	8	-1.259132000	0.162926000	-1.629017000
6	-2.887920000	-0.133852000	-0.819087000	6	-3.035808000	-0.262281000	2.137251000
6	1.054790000	-3.473262000	0.841914000	1	-2.040201000	-0.493076000	2.523301000
1	-2.640590000	0.714769000	-1.470196000	1	-3.066596000	0.805978000	1.902683000
1	0.728992000	-3.465379000	1.887656000	1	-3.790883000	-0.476036000	2.898354000
1	2.140018000	-3.603319000	0.837737000	1	-3.325850000	-2.167797000	1.185840000
1	0.564586000	-4.293204000	0.316607000	6	-3.576393000	2.026123000	-0.942164000
1	-3.963972000	-0.304833000	-0.865739000	1	-2.734660000	2.535942000	-1.418508000
1	-2.368067000	-1.023500000	-1.193279000	1	-4.510389000	2.487531000	-1.273005000
6	1.453921000	1.831025000	1.891386000	1	-3.494118000	2.149266000	0.142049000
1	1.948451000	2.762366000	2.189255000	1	-3.662974000	0.479534000	-2.425778000
1	0.463462000	1.790136000	2.359670000	83	1.325470000	-0.113299000	-0.600363000
1	2.049424000	0.984837000	2.257785000	8	3.812050000	-0.612925000	-0.882447000
				6	3.896140000	-0.278627000	0.311032000
				8	2.841049000	0.075255000	0.972829000
				8	0.088375000	0.779970000	1.014646000
				6	0.460276000	2.014935000	0.909848000
				8	1.266791000	2.369129000	0.035997000
				6	-0.102154000	2.985074000	1.912160000
				1	0.043049000	4.010695000	1.570295000
				1	0.427046000	2.849390000	2.861828000
				1	-1.161233000	2.786050000	2.096048000
				6	5.200512000	-0.255408000	1.054082000
				1	5.131382000	-0.902862000	1.933531000
				1	6.012928000	-0.587297000	0.407207000
				1	5.396757000	0.759861000	1.412495000
				8	0.879896000	-1.976219000	0.062543000
				6	0.753027000	-2.311804000	1.417830000
				1	-0.255198000	-2.081913000	1.795463000
				1	1.479173000	-1.790786000	2.056429000
				1	0.915385000	-3.392952000	1.523873000

**ET<sub>INT27→INT28</sub>**

6	4.502863000	0.342203000	-0.057044000
6	3.472765000	0.867384000	0.930993000
6	1.734602000	-0.020860000	-0.512867000
6	2.785021000	-1.026387000	-1.008647000
8	4.065741000	-0.373244000	-1.101804000
8	2.121201000	0.823198000	0.465004000
8	5.668010000	0.614093000	0.069530000
8	0.492832000	-1.138982000	0.402271000
6	3.648445000	0.270376000	2.318771000
1	2.963553000	0.757553000	3.018080000
1	3.455030000	-0.804834000	2.338384000
1	4.676607000	0.446950000	2.646833000
1	3.689368000	1.938786000	0.999300000
6	2.945232000	-2.342385000	-0.274534000
1	2.013484000	-2.909180000	-0.308853000
1	3.741625000	-2.914808000	-0.759680000

**INT28**

6	-3.158615000	-0.996456000	-1.180234000
6	-2.347367000	-1.395787000	0.046652000
6	-1.625686000	0.864118000	0.174335000
6	-2.876148000	1.318833000	-0.584284000
8	-3.293094000	0.299987000	-1.499696000
8	-1.923454000	-0.317233000	0.886810000
8	-3.631553000	-1.842741000	-1.895391000
8	-1.292338000	1.738488000	1.231062000
6	-3.127746000	-2.365426000	0.914597000
1	-2.496017000	-2.719172000	1.734637000
1	-4.011467000	-1.881600000	1.342790000
1	-3.447175000	-3.217318000	0.310767000
1	-1.463238000	-1.899832000	-0.363300000
6	-4.032586000	1.672830000	0.331488000
1	-3.805459000	2.553104000	0.938649000
1	-4.922239000	1.879202000	-0.270309000

1	3.221237000	-2.199090000	0.773463000
1	2.514466000	-1.218030000	-2.048147000
83	-1.222770000	-0.249266000	-0.661936000
8	-1.571814000	2.135013000	-1.084738000
6	-1.313192000	2.303024000	0.119738000
8	-1.047375000	1.277551000	0.864419000
8	-2.316643000	-1.419735000	0.945516000
6	-3.447752000	-0.822829000	0.818403000
8	-3.581357000	0.101786000	-0.012657000
6	-4.582067000	-1.267333000	1.696039000
1	-4.346372000	-1.018736000	2.736169000
1	-4.693205000	-2.353844000	1.638920000
1	-5.509212000	-0.773367000	1.403699000
6	-1.275176000	3.653323000	0.764380000
1	-1.615683000	4.417066000	0.065225000
1	-1.898424000	3.652545000	1.662834000
1	-0.247397000	3.867132000	1.075121000
8	0.905736000	0.422931000	-1.352732000
6	0.531975000	-1.261923000	1.805513000
1	1.299081000	-1.994470000	2.089217000
1	-0.436367000	-1.615613000	2.170071000
1	0.755146000	-0.297421000	2.277158000

1	-4.247530000	0.842923000	1.011329000
1	-2.609367000	2.162823000	-1.226233000
83	1.028498000	0.042147000	0.542671000
8	2.102582000	2.218224000	-0.012783000
6	2.503576000	1.640417000	-1.044165000
8	2.219056000	0.395679000	-1.229310000
8	0.770133000	-1.944503000	-0.351303000
6	1.905194000	-2.479562000	-0.021292000
8	2.744650000	-1.821282000	0.616341000
6	2.142153000	-3.894665000	-0.455045000
1	3.075222000	-4.270229000	-0.034280000
1	2.190457000	-3.926387000	-1.548447000
1	1.302526000	-4.525373000	-0.149386000
6	3.300434000	2.333653000	-2.104873000
1	2.679936000	2.434048000	-3.001640000
1	3.613076000	3.320515000	-1.763304000
1	4.168247000	1.726113000	-2.374586000
8	-0.574788000	0.674395000	-0.671182000
6	-0.970530000	3.064308000	0.836060000
1	-0.274037000	3.074319000	-0.007248000
1	-0.491670000	3.530302000	1.699325000
1	-1.872187000	3.636645000	0.583693000

ET<sub>INT28→29</sub>

6	-2.552806000	0.698360000	1.802688000
6	-1.194822000	1.197900000	1.295633000
6	-1.919328000	-0.384418000	-0.869433000
6	-2.475942000	-1.195839000	0.286602000
8	-3.143794000	-0.368217000	1.244188000
8	-0.862205000	0.691563000	0.013406000
8	-3.098576000	1.265077000	2.715286000
8	-2.862558000	0.420553000	-1.385990000
6	-1.203039000	2.719227000	1.269416000
1	-0.232992000	3.093126000	0.933735000
1	-1.967254000	3.076564000	0.572260000
1	-1.427396000	3.112043000	2.263000000
1	-0.446439000	0.836723000	2.014488000
6	-3.492807000	-2.210116000	-0.194456000
1	-3.029550000	-2.876596000	-0.927648000
1	-3.852374000	-2.804086000	0.650339000
1	-4.342757000	-1.702348000	-0.658068000
1	-1.628336000	-1.693808000	0.764706000
83	0.984687000	-0.244297000	-0.703410000
8	2.626320000	-1.945822000	0.226729000
6	1.734316000	-2.204725000	1.050574000
8	0.593525000	-1.587878000	0.991903000
8	1.918339000	0.943611000	0.925618000
6	2.150500000	2.032799000	0.269866000
8	1.747384000	2.160410000	-0.902908000
6	2.911468000	3.113863000	0.979963000
1	2.343193000	3.439541000	1.857260000
1	3.084502000	3.960002000	0.314592000
1	3.863642000	2.714591000	1.341749000
6	1.908876000	-3.208832000	2.149884000
1	1.920600000	-2.683880000	3.110856000
1	1.060618000	-3.898811000	2.165508000
1	2.843515000	-3.754871000	2.020074000

Aducto 29

6	2.327401000	-1.729028000	1.390711000
6	0.814068000	-1.529231000	1.234052000
6	2.434457000	0.638825000	-0.787633000
6	2.692018000	0.584896000	0.707584000
8	3.159397000	-0.692235000	1.109714000
8	0.576574000	-1.050369000	-0.069944000
8	2.823095000	-2.756712000	1.770599000
8	3.323109000	-0.043704000	-1.482708000
6	0.092351000	-2.837198000	1.504586000
1	-0.986159000	-2.662537000	1.486839000
1	0.357222000	-3.574314000	0.741735000
1	0.372531000	-3.239227000	2.481751000
1	0.503944000	-0.787021000	1.988659000
6	3.782073000	1.582803000	1.074272000
1	3.494545000	2.592990000	0.766273000
1	3.932969000	1.573033000	2.157178000
1	4.722916000	1.310972000	0.587467000
1	1.757542000	0.855398000	1.204264000
83	-0.859747000	0.328996000	-0.622893000
8	-2.193649000	2.265891000	0.335030000
6	-1.403180000	2.212026000	1.290432000
8	-0.452454000	1.329558000	1.302301000
8	-2.373178000	-0.687974000	0.588801000
6	-2.873629000	-1.472898000	-0.312353000
8	-2.418152000	-1.467827000	-1.469929000
6	-3.985865000	-2.383631000	0.113010000
1	-3.558356000	-3.215722000	0.684065000
1	-4.503574000	-2.782359000	-0.760059000
1	-4.680261000	-1.853909000	0.769358000
6	-1.495730000	3.129960000	2.473057000
1	-1.760908000	2.543187000	3.358717000
1	-0.522771000	3.590625000	2.666191000
1	-2.252119000	3.896099000	2.301286000

8	-1.038723000	-0.921415000	-1.633356000
6	-2.487657000	1.141694000	-2.553131000
1	-1.669416000	1.832882000	-2.324807000
1	-3.373965000	1.703914000	-2.848824000
1	-2.184831000	0.459169000	-3.350852000

8	1.551521000	1.316305000	-1.298215000
6	3.145525000	-0.044721000	-2.900139000
1	2.207608000	-0.542780000	-3.158789000
1	3.992194000	-0.602301000	-3.298527000
1	3.134624000	0.976904000	-3.286940000

**Aducto 30**

6	1.535502000	-0.213954000	0.808622000
6	0.514722000	-0.920478000	1.684704000
6	4.240351000	-0.358357000	-0.358419000
6	3.696838000	0.667924000	0.628914000
8	2.684094000	0.049365000	1.420499000
8	-0.595914000	-1.287013000	0.942063000
8	1.308548000	0.117919000	-0.346161000
8	5.064857000	0.238563000	-1.224768000
6	1.123921000	-2.159440000	2.336458000
1	0.348574000	-2.656207000	2.925244000
1	1.477379000	-2.853942000	1.568665000
1	1.959871000	-1.894899000	2.989902000
1	0.250323000	-0.187839000	2.468485000
6	4.771371000	1.163254000	1.579415000
1	5.571902000	1.646042000	1.013468000
1	4.344626000	1.886972000	2.279200000
1	5.191266000	0.330047000	2.150980000
1	3.259836000	1.493983000	0.059168000
83	-1.272050000	-0.077319000	-0.584512000
8	-2.018962000	2.374368000	-0.957165000
6	-1.485797000	2.573536000	0.144608000
8	-0.902726000	1.612624000	0.787846000
8	-3.233603000	-0.057217000	0.412445000
6	-3.649717000	-1.212058000	0.017601000
8	-2.943753000	-1.910360000	-0.737120000
6	-4.989891000	-1.671437000	0.511208000
1	-4.909343000	-1.907361000	1.577659000
1	-5.312320000	-2.559952000	-0.032511000
1	-5.723292000	-0.867461000	0.407538000
6	-1.499210000	3.919648000	0.813373000
1	-2.207578000	3.889005000	1.648345000
1	-0.513993000	4.149473000	1.227569000
1	-1.809604000	4.691165000	0.107777000
8	3.984423000	-1.535191000	-0.348129000
6	5.653071000	-0.631289000	-2.193432000
1	6.253162000	-1.401304000	-1.701830000
1	6.280353000	0.004694000	-2.817568000
1	4.876337000	-1.113539000	-2.792022000

**Figura 22**

**Aducto 31**

6	4.598160000	0.676803000	0.186796000
6	3.231373000	1.193860000	0.589063000
6	2.214710000	-0.210693000	-1.067060000
6	3.492633000	-1.019502000	-1.125217000
8	4.662986000	-0.304743000	-0.730810000
8	2.194883000	0.906858000	-0.371038000

**ET<sub>31</sub>→INT<sub>32</sub>**

6	3.909567000	-0.537084000	-0.054176000
6	3.122955000	-1.810111000	-0.368975000
6	1.408900000	-0.798485000	0.932560000
6	2.528899000	-0.385928000	1.871207000
8	3.645772000	0.081018000	1.107865000
8	1.763760000	-1.798663000	0.094435000

8	5.600719000	1.135870000	0.662449000
8	1.232719000	-0.580976000	-1.683009000
6	2.816761000	0.725890000	1.974433000
1	1.836920000	1.148833000	2.209682000
1	2.740240000	-0.363914000	2.024195000
1	3.563368000	1.064610000	2.698157000
1	3.304834000	2.283490000	0.581597000
6	3.367228000	-2.322713000	-0.347723000
1	2.524699000	-2.902282000	-0.734442000
1	4.286668000	-2.901609000	-0.467208000
1	3.207280000	-2.136470000	0.718193000
1	3.645957000	-1.248778000	-2.183816000
83	-1.291487000	-0.274022000	-0.656208000
8	-3.729001000	0.233510000	-0.865160000
6	-3.721538000	0.291488000	0.380473000
8	-2.622579000	0.102243000	1.030140000
8	0.054086000	-0.973445000	0.964183000
6	-0.500569000	-2.120799000	1.174997000
8	-1.471370000	-2.491180000	0.488167000
6	0.054936000	-2.961230000	2.287963000
1	-0.382877000	-3.959681000	2.265218000
1	-0.184158000	-2.479144000	3.241755000
1	1.144569000	-3.021189000	2.216507000
6	-4.955699000	0.570730000	1.183891000
1	-4.773811000	1.419719000	1.849193000
1	-5.800204000	0.777516000	0.526229000
1	-5.177676000	-0.295424000	1.815255000
8	-0.866986000	1.798196000	-0.621294000
6	-0.436409000	2.488015000	0.421699000
8	-0.133089000	2.011283000	1.497035000
6	-0.349316000	3.966719000	0.116822000
1	-1.327606000	4.341228000	-0.200201000
1	0.342444000	4.132163000	-0.715669000
1	-0.009736000	4.512432000	0.998483000

**INT32**

6	-2.878219000	1.954320000	0.903708000
6	-2.011411000	1.936947000	-0.347888000
6	-1.666334000	-0.383817000	0.020440000
6	-2.924800000	-0.475094000	0.890379000
8	-3.180159000	0.798747000	1.505612000
8	-1.830070000	0.645765000	-0.934360000
8	-3.231173000	3.000691000	1.386424000
8	-1.517910000	-1.507235000	-0.874651000
6	-2.584815000	2.843156000	-1.419645000
1	-1.902648000	2.892599000	-2.273578000
1	-3.549931000	2.463400000	-1.768921000
1	-2.726097000	3.845138000	-1.009839000
1	-1.039823000	2.327538000	-0.012228000
6	-4.161719000	-0.905519000	0.126220000
1	-4.102356000	-1.960648000	-0.151507000
1	-5.038364000	-0.768362000	0.765371000
1	-4.287348000	-0.306779000	-0.781529000
1	-2.717463000	-1.148989000	1.719763000
83	1.108144000	0.056230000	-0.509020000
8	1.574956000	-2.331660000	-0.116678000
6	2.093927000	-1.957050000	0.958047000

8	4.791335000	-0.141474000	-0.771515000
8	1.352413000	0.467764000	-0.409731000
6	3.116229000	-2.107673000	-1.851278000
1	2.590837000	-3.048466000	-2.038131000
1	2.609770000	-1.298107000	-2.383474000
1	4.140222000	-2.184551000	-2.221855000
1	3.629474000	-2.620289000	0.178248000
6	2.160783000	0.641169000	2.910497000
1	1.365585000	0.237500000	3.542748000
1	3.036247000	0.854758000	3.530522000
1	1.807794000	1.555951000	2.432475000
1	2.823532000	-1.324964000	2.367829000
83	-1.089160000	-0.402684000	-0.394983000
8	-1.297215000	1.852581000	-1.250216000
6	-1.536722000	2.196856000	-0.071094000
8	-1.563945000	1.287200000	0.845615000
8	-2.560928000	-1.458646000	0.924128000
6	-3.593779000	-1.069724000	0.275890000
8	-3.448685000	-0.325025000	-0.728962000
6	-4.949475000	-1.498018000	0.745324000
1	-5.700984000	-1.299050000	-0.019384000
1	-5.198379000	-0.934313000	1.651005000
1	-4.936590000	-2.557683000	1.011980000
6	-1.742477000	3.617540000	0.333415000
1	-2.431262000	3.682920000	1.177510000
1	-0.765628000	4.000060000	0.650086000
1	-2.100414000	4.204560000	-0.513351000
8	0.211234000	-0.850871000	1.354572000
6	1.577886000	1.785682000	-0.391996000
8	1.378027000	2.512295000	0.561495000
6	2.104625000	2.289109000	-1.712606000
1	3.076729000	1.825551000	-1.913223000
1	2.212299000	3.374403000	-1.683597000
1	1.422558000	2.005035000	-2.519909000

**ET<sub>INT32→33</sub>**

6	2.429542000	0.284141000	2.250972000
6	0.929024000	0.206517000	1.955127000
6	1.880347000	0.572950000	-0.681337000
6	2.588199000	1.554092000	0.226987000
8	3.201220000	0.911558000	1.335606000
8	0.783751000	-0.254253000	0.618812000
8	2.943620000	-0.167858000	3.239186000
8	2.700800000	-0.530976000	-0.945873000
6	0.249722000	-0.713854000	2.949760000
1	-0.833668000	-0.635523000	2.846038000
1	0.566846000	-1.746726000	2.779151000
1	0.535733000	-0.431187000	3.965797000
1	0.511095000	1.220615000	2.050423000
6	3.679087000	2.294832000	-0.523494000
1	3.252199000	2.806979000	-1.390014000
1	4.141338000	3.032907000	0.137477000
1	4.449006000	1.595329000	-0.860695000
1	1.814930000	2.256557000	0.559427000
83	-0.974492000	-0.099458000	-0.679861000
8	-2.779516000	1.635779000	-1.004169000
6	-2.147554000	2.319721000	-0.178101000

8	2.185410000	-0.694996000	1.206873000
8	1.284391000	2.008110000	0.473276000
6	2.508273000	2.282443000	0.149411000
8	3.171998000	1.463151000	-0.514143000
6	3.068440000	3.590876000	0.615047000
1	4.050348000	3.763870000	0.173999000
1	3.153730000	3.568420000	1.706526000
1	2.382604000	4.403569000	0.360405000
6	2.582098000	-2.920122000	1.991075000
1	1.726728000	-3.199796000	2.616826000
1	2.963194000	-3.823703000	1.512094000
1	3.341619000	-2.460298000	2.624749000
8	-0.553268000	-0.207629000	0.759370000
6	-1.463328000	-2.769712000	-0.368911000
8	-1.701111000	-3.053033000	0.777151000
6	-1.064525000	-3.744222000	-1.437962000
1	-1.436738000	-3.440277000	-2.418758000
1	-1.433534000	-4.736728000	-1.174796000
1	0.030055000	-3.774598000	-1.470425000

8	-1.052935000	1.869142000	0.340815000
8	-2.325901000	-0.603573000	1.011088000
6	-2.264367000	-1.890181000	0.912856000
8	-1.506704000	-2.413862000	0.073514000
6	-3.103219000	-2.702704000	1.853194000
1	-2.620036000	-2.706494000	2.837064000
1	-3.187054000	-3.730029000	1.496908000
1	-4.090089000	-2.249002000	1.970635000
6	-2.613988000	3.674901000	0.265965000
1	-2.909201000	3.621899000	1.319207000
1	-1.794418000	4.395161000	0.191901000
1	-3.463419000	4.001066000	-0.334838000
8	1.078350000	0.970471000	-1.538343000
6	2.153924000	-1.623243000	-1.530559000
8	0.965340000	-1.795225000	-1.671268000
6	3.216648000	-2.590813000	-1.947672000
1	3.886533000	-2.117480000	-2.672680000
1	2.753394000	-3.475067000	-2.384906000
1	3.821234000	-2.871783000	-1.079576000

### Aducto 33

6	1.893171000	-0.008026000	2.522793000
6	0.439480000	-0.220993000	2.080996000
6	2.321360000	0.536803000	-0.604999000
6	2.271533000	1.455215000	0.601898000
8	2.703039000	0.786247000	1.774472000
8	0.443739000	-0.634804000	0.731293000
8	2.354444000	-0.492490000	3.521569000
8	3.382361000	-0.271240000	-0.570568000
6	-0.227442000	-1.238785000	2.988614000
1	-1.287268000	-1.309356000	2.732964000
1	0.245786000	-2.216930000	2.865845000
1	-0.132744000	-0.942747000	4.036407000
1	-0.074529000	0.748181000	2.188755000
6	3.224819000	2.623965000	0.390508000
1	2.958075000	3.176004000	-0.516017000
1	3.161426000	3.299029000	1.248189000
1	4.253018000	2.262283000	0.303146000
1	1.245014000	1.820054000	0.689763000
83	-0.952783000	-0.095035000	-0.705867000
8	-2.594061000	1.757827000	-1.213065000
6	-1.995952000	2.405154000	-0.338596000
8	-0.992904000	1.872805000	0.290788000
8	-2.591655000	-0.516241000	0.674711000
6	-2.806812000	-1.756760000	0.367649000
8	-2.110342000	-2.312087000	-0.501766000
6	-3.888417000	-2.474317000	1.115408000
1	-3.495928000	-2.772503000	2.094496000
1	-4.193507000	-3.369377000	0.572095000
1	-4.739369000	-1.811140000	1.285488000
6	-2.383393000	3.800632000	0.047407000
1	-2.731419000	3.800025000	1.085490000
1	-1.510326000	4.457616000	-0.003285000
1	-3.174313000	4.169475000	-0.605827000
8	1.555651000	0.609851000	-1.550747000
6	3.534462000	-1.335367000	-1.487318000
8	4.600054000	-1.470938000	-2.000716000

### Aducto 34

6	1.105229000	-0.021815000	1.167216000
6	-0.030174000	-0.569859000	2.014865000
6	3.903918000	-0.225515000	0.330467000
6	3.251624000	0.903763000	1.116005000
8	2.162277000	0.376279000	1.868792000
8	-1.032205000	-1.088184000	1.211781000
8	1.045129000	0.081684000	-0.049569000
8	4.768359000	0.313694000	-0.563135000
6	0.472724000	-1.653312000	2.965727000
1	-0.378304000	-2.032465000	3.537057000
1	0.905373000	-2.482174000	2.397568000
1	1.224738000	-1.261231000	3.656042000
1	-0.390336000	0.293319000	2.603080000
6	4.223309000	1.530615000	2.099930000
1	5.078260000	1.948602000	1.562674000
1	3.723484000	2.331403000	2.651340000
1	4.580419000	0.782563000	2.813824000
1	2.877545000	1.643411000	0.401109000
83	-1.511860000	-0.179796000	-0.577047000
8	-2.170675000	2.145871000	-1.469304000
6	-1.762083000	2.553956000	-0.371297000
8	-1.271783000	1.733097000	0.502241000
8	-3.572721000	0.009592000	0.158902000
6	-3.956655000	-1.201436000	-0.064684000
8	-3.175520000	-2.019118000	-0.591110000
6	-5.352024000	-1.572329000	0.340726000
1	-5.409971000	-1.582716000	1.434239000
1	-5.612264000	-2.557793000	-0.046488000
1	-6.058098000	-0.818361000	-0.017408000
6	-1.828170000	4.001986000	0.024136000
1	-2.629326000	4.127880000	0.760506000
1	-0.893774000	4.310549000	0.500201000
1	-2.040315000	4.623925000	-0.846266000
8	3.722447000	-1.396484000	0.518979000
6	5.439054000	-0.433588000	-1.547882000
8	6.510794000	-0.031978000	-1.884525000

6	2.347389000	-2.236481000	-1.620964000
1	2.700408000	-3.233143000	-1.891522000
1	1.761935000	-2.265069000	-0.697896000
1	1.710905000	-1.862146000	-2.429291000

6	4.705846000	-1.599941000	-2.130861000
1	5.199112000	-1.875392000	-3.063882000
1	4.729741000	-2.439887000	-1.431778000
1	3.653704000	-1.359334000	-2.307439000

## Figura 26

### Aducto 35

6	-1.450518000	0.944194000	-1.481074000
6	-2.278193000	-0.143476000	-0.716807000
6	-2.183109000	-0.056573000	0.825286000
1	-0.681040000	0.463053000	-2.088763000
1	-2.177032000	1.425374000	-2.137837000
83	0.977542000	0.000105000	0.692705000
8	-0.998993000	-0.167365000	1.395125000
8	0.462505000	1.778224000	-0.221206000
8	0.498086000	-1.222982000	-0.896307000
8	-3.206392000	0.056987000	1.466462000
8	-3.623814000	0.027345000	-1.054719000
1	-4.087145000	0.100286000	-0.195153000
6	-1.874672000	-1.575697000	-1.166071000
6	-0.535659000	-2.082990000	-0.684869000
1	-1.892723000	-1.585468000	-2.263374000
1	-2.642467000	-2.269571000	-0.816146000
8	-0.374116000	-3.155571000	-0.161078000
6	-0.797887000	2.047881000	-0.667179000
8	-1.296162000	3.122977000	-0.471873000
8	2.727372000	0.615291000	-0.919793000
1	2.264126000	1.384639000	-1.296025000
6	3.209652000	-0.232851000	-1.966893000
1	3.735938000	-1.058171000	-1.485816000
1	3.912835000	0.321915000	-2.594997000
1	2.385961000	-0.632915000	-2.563667000

### ET<sub>35→36</sub>

6	1.363614000	1.103797000	1.302812000
6	2.233032000	-0.028878000	0.666002000
6	2.067930000	-0.136458000	-0.868167000
1	0.510303000	0.681423000	1.838061000
1	2.023757000	1.594709000	2.021616000
83	-1.141159000	-0.151645000	-0.603451000
8	0.850714000	-0.230874000	-1.356459000
8	-0.422548000	1.998626000	-0.103871000
8	-0.478212000	-1.315235000	0.955354000
8	3.065401000	-0.164009000	-1.557789000
8	3.571449000	0.259714000	0.925386000
1	4.013337000	0.179014000	0.054917000
6	1.902708000	-1.413403000	1.295686000
6	0.638759000	-2.072140000	0.788461000
1	1.843326000	-1.286933000	2.383820000
1	2.740023000	-2.078871000	1.075447000
8	0.604565000	-3.164965000	0.286139000
6	0.907816000	2.136091000	0.298411000
8	1.590573000	2.982248000	-0.192659000
8	-2.136771000	0.934952000	1.000025000
1	-1.166002000	1.814510000	0.705511000
6	-2.526433000	0.456035000	2.271071000
1	-1.704517000	-0.045858000	2.793778000
1	-3.357236000	-0.252073000	2.170365000
1	-2.872688000	1.306692000	2.868259000

### Aducto 36

6	1.233754000	-1.019786000	-1.282602000
6	2.011235000	-0.974021000	0.042564000
6	1.125101000	-0.511217000	1.204183000
1	0.928205000	-0.009451000	-1.574208000
1	1.914116000	-1.401178000	-2.047596000
83	-1.542880000	0.152267000	0.372228000
8	0.417300000	0.594761000	0.968580000
8	-0.986140000	-1.636923000	-0.427559000
8	1.092024000	-1.136172000	2.242472000
8	2.490771000	-2.256039000	0.331881000
1	2.275371000	-2.408130000	1.270518000
6	3.233906000	-0.024081000	-0.062860000
1	3.836471000	-0.378194000	-0.905923000
1	3.821645000	-0.137459000	0.851314000
6	0.030295000	-1.943890000	-1.283533000
8	-0.059772000	-2.914966000	-1.981894000
8	-1.455713000	1.175966000	-1.351869000
6	-0.962514000	2.504155000	-1.422204000
1	-1.164104000	2.866139000	-2.435375000

### INT37

6	-4.301782000	-1.261720000	0.078252000
6	-2.957809000	-1.324444000	0.785932000
6	-2.370382000	0.751778000	-0.193409000
6	-3.137146000	0.215740000	-1.380285000
8	-4.364584000	-0.379844000	-0.941903000
8	-2.415081000	0.024094000	0.896176000
8	-5.256755000	-1.919696000	0.384744000
8	-1.727192000	1.800571000	-0.212040000
6	-3.050665000	-1.890024000	2.178424000
1	-2.050209000	-1.930604000	2.612609000
1	-3.715746000	-1.284096000	2.800249000
1	-3.461300000	-2.900582000	2.123073000
1	-2.244358000	-1.897547000	0.178684000
6	-3.475251000	1.269448000	-2.407611000
1	-2.559091000	1.724575000	-2.790265000
1	-4.016194000	0.807005000	-3.236614000
1	-4.099683000	2.052396000	-1.968958000
1	-2.490879000	-0.565323000	-1.813028000
6	0.282902000	-1.321232000	-1.522206000

1	-1.469009000	3.183169000	-0.718469000
1	0.118296000	2.543480000	-1.247326000
6	2.909585000	1.428102000	-0.291984000
8	2.413459000	1.890573000	-1.295695000
8	3.251618000	2.188761000	0.759588000
1	3.001526000	3.100225000	0.526754000

6	1.741409000	-1.539545000	-1.862141000
6	2.768161000	-1.748236000	-0.733330000
1	2.089374000	-0.714044000	-2.496154000
83	0.783609000	1.530330000	-0.123054000
8	2.679502000	0.679170000	-0.160267000
8	-0.080795000	-0.182500000	-0.931595000
8	-0.575475000	-2.117417000	-1.840074000
1	1.775660000	-2.448871000	-2.465525000
8	3.831353000	-2.431608000	-1.355420000
1	4.626564000	-2.113661000	-0.885288000
6	2.245729000	-2.655962000	0.415508000
1	1.770517000	-3.534885000	-0.026186000
6	3.382314000	-0.435619000	-0.176930000
8	4.550620000	-0.462900000	0.149314000
8	0.584943000	1.128107000	1.869773000
6	-0.333071000	1.877177000	2.651014000
1	0.092163000	1.978096000	3.655190000
1	-1.298579000	1.366518000	2.711856000
1	-0.503830000	2.888611000	2.255678000
1	3.131939000	-2.967897000	0.977195000
6	1.292699000	-1.975369000	1.359996000
8	1.940300000	-1.087614000	2.117482000
8	0.094808000	-2.157650000	1.401244000
1	1.298328000	-0.390780000	2.402240000

ET<sub>INT37→INT38</sub>

6	1.363614000	1.103797000	1.302812000
6	2.233032000	-0.028878000	0.666002000
6	2.067930000	-0.136458000	-0.868167000
1	0.510303000	0.681423000	1.838061000
1	2.023757000	1.594709000	2.021616000
83	-1.141159000	-0.151645000	-0.603451000
8	0.850714000	-0.230874000	-1.356459000
8	-0.422548000	1.998626000	-0.103871000
8	-0.478212000	-1.315235000	0.955354000
8	3.065401000	-0.164009000	-1.557789000
8	3.571449000	0.259714000	0.925386000
1	4.013337000	0.179014000	0.054917000
6	1.902708000	-1.413403000	1.295686000
6	0.638759000	-2.072140000	0.788461000
1	1.843326000	-1.286933000	2.383820000
1	2.740023000	-2.078871000	1.075447000
8	0.604565000	-3.164965000	0.286139000
6	0.907816000	2.136091000	0.298411000
8	1.590573000	2.982248000	-0.192659000
8	-2.136771000	0.934952000	1.000025000
1	-1.166002000	1.814510000	0.705511000
6	-2.526433000	0.456035000	2.271071000
1	-1.704517000	-0.045858000	2.793778000
1	-3.357236000	-0.252073000	2.170365000
1	-2.872688000	1.306692000	2.868259000

INT38

6	4.942286000	0.327030000	0.021407000
6	3.946240000	0.076435000	1.151959000
6	2.291289000	-0.146555000	-0.542319000
6	3.344724000	-0.565224000	-1.560306000
8	4.588797000	0.078419000	-1.252445000
8	2.714031000	-0.519531000	0.744059000
8	6.026389000	0.788716000	0.264319000
8	1.100311000	-0.741859000	-0.786655000
6	4.560705000	-0.806757000	2.221785000
1	3.868543000	-0.908418000	3.062597000
1	4.774169000	-1.804476000	1.826002000
1	5.492042000	-0.358013000	2.573556000
1	3.738678000	1.072299000	1.564761000
6	3.517809000	-2.068911000	-1.622505000
1	2.589669000	-2.535957000	-1.961458000
1	4.322116000	-2.315568000	-2.320942000
1	3.765492000	-2.472168000	-0.636257000
1	3.069527000	-0.182202000	-2.546268000
6	-2.213812000	1.275922000	-1.370667000
6	-2.592598000	-0.120237000	-1.824799000
6	-3.433402000	-0.943117000	-0.835268000
1	-1.708192000	-0.697855000	-2.111617000
83	-0.179737000	0.136542000	0.606542000
8	-1.344832000	-1.555255000	0.362694000
8	-1.023673000	1.418273000	-0.768359000
8	-2.934028000	2.226928000	-1.557327000
1	-3.223974000	0.006086000	-2.707729000
8	-4.146815000	-1.860303000	-1.640983000
1	-4.324209000	-2.619011000	-1.055252000
6	-4.492326000	-0.122144000	-0.071095000
1	-5.139330000	-0.849829000	0.436339000

6	-2.615267000	-1.816624000	0.143693000
8	-3.169875000	-2.784778000	0.623169000
8	2.109137000	1.268588000	-0.435087000
6	1.923350000	1.977922000	-1.658496000
1	1.210049000	1.462182000	-2.308243000
1	2.884999000	2.114696000	-2.163891000
1	1.510456000	2.950525000	-1.388695000
1	-5.119705000	0.400427000	-0.798226000
6	-4.120699000	0.883826000	0.982133000
8	-4.860801000	1.715020000	1.431093000
8	-2.850684000	0.747752000	1.490719000
1	-2.805585000	1.439155000	2.177660000

ET<sub>INT38</sub>→INT39

6	4.448776000	1.197414000	0.371498000
6	4.512119000	-0.322301000	0.292093000
6	2.300888000	-0.306838000	-0.620461000
6	2.444039000	1.160180000	-0.977219000
8	3.400587000	1.842477000	-0.151978000
8	3.457450000	-0.965809000	-0.424970000
8	5.309705000	1.802160000	0.957063000
8	1.432627000	-0.985412000	-1.290783000
6	5.828822000	-0.777786000	-0.310730000
1	5.887885000	-1.869072000	-0.283272000
1	5.910933000	-0.450762000	-1.352001000
1	6.656684000	-0.353212000	0.260788000
1	4.450632000	-0.668021000	1.332723000
6	2.835544000	1.301402000	-2.438989000
1	2.052755000	0.880163000	-3.074075000
1	2.960536000	2.361375000	-2.675713000
1	3.775023000	0.779018000	-2.649210000
1	1.490113000	1.660258000	-0.789186000
6	-2.454183000	-0.335855000	1.439810000
6	-3.195851000	0.970536000	1.486780000
6	-2.881553000	1.808317000	0.190872000
1	-2.839472000	1.569273000	2.327028000
83	-0.298654000	-1.253049000	0.083221000
8	-1.203545000	0.396659000	-0.852524000
8	-1.187114000	-0.246646000	1.799902000
8	-2.892064000	-1.360485000	0.916419000
1	-4.274062000	0.812169000	1.558803000
8	-2.999352000	3.170895000	0.488976000
1	-2.082029000	3.488847000	0.588075000
6	-3.876083000	1.531731000	-0.965376000
1	-3.400825000	1.769287000	-1.920654000
6	-1.424452000	1.544903000	-0.241160000
8	-0.575573000	2.389849000	-0.018617000
8	1.486271000	-0.322156000	0.919073000
6	1.590118000	0.646799000	1.963583000
1	1.416328000	1.655193000	1.580874000
1	2.585512000	0.579117000	2.412839000
1	0.833657000	0.416476000	2.714921000
1	-4.696670000	2.234342000	-0.799854000
6	-4.505980000	0.162380000	-1.018565000
8	-5.472270000	-0.159622000	-0.367593000
8	-3.916124000	-0.666646000	-1.895623000
1	-4.396710000	-1.508746000	-1.806963000

INT39

6	4.617235000	-0.462482000	0.656959000
6	3.331209000	-1.282601000	0.566759000
6	2.207562000	0.799110000	0.208767000
6	3.481976000	1.452107000	-0.334444000
8	4.627163000	0.822395000	0.263193000
8	2.283703000	-0.583563000	-0.111136000
8	5.614955000	-0.960191000	1.109542000
8	1.093188000	1.271518000	-0.408672000
6	3.571230000	-2.594209000	-0.152858000
1	2.665813000	-3.208267000	-0.126864000
1	3.855694000	-2.422294000	-1.195995000
1	4.379150000	-3.132951000	0.346285000
1	3.015984000	-1.466035000	1.599935000
6	3.591117000	1.404111000	-1.844103000
1	2.795332000	2.001660000	-2.296329000
1	4.558181000	1.808667000	-2.155302000
1	3.512023000	0.374309000	-2.207233000
1	3.529081000	2.490715000	0.004697000
6	-1.602442000	-0.635643000	1.807050000
6	-2.099468000	0.793278000	1.708380000
6	-3.245738000	1.040009000	0.712034000
1	-1.279501000	1.486603000	1.494514000
83	-0.177516000	-0.314646000	-0.866641000
8	-1.591809000	1.177337000	-1.139707000
8	-0.555115000	-0.974020000	1.041365000
8	-2.112769000	-1.439758000	2.549043000
1	-2.511196000	1.040998000	2.689702000
8	-3.941868000	2.156023000	1.229339000
1	-4.340122000	2.581537000	0.447272000
6	-4.272649000	-0.109476000	0.630910000
1	-4.651828000	-0.306189000	1.637398000
6	-2.798045000	1.462818000	-0.706442000
8	-3.582743000	2.117660000	-1.363904000
8	2.134327000	0.846234000	1.598041000
6	2.010400000	2.137913000	2.165403000
1	1.275747000	2.738849000	1.618286000
1	2.975063000	2.660327000	2.192932000
1	1.664581000	1.987871000	3.189729000
1	-5.119037000	0.275643000	0.047166000
6	-3.946092000	-1.447197000	0.025912000
8	-4.614263000	-2.436426000	0.153167000
8	-2.836942000	-1.466800000	-0.784003000
1	-2.811499000	-2.385541000	-1.111122000



ET<sub>INT39</sub>→40

6	4.134326000	-0.855605000	0.929535000
6	2.655728000	-1.266359000	0.911134000
6	2.449074000	1.363807000	-0.045493000
6	3.832187000	1.094094000	-0.609357000
8	4.584200000	0.213304000	0.229001000
8	1.984021000	-0.500298000	-0.045651000
8	4.927042000	-1.475638000	1.588282000
8	1.450944000	1.707160000	-0.755586000
6	2.524992000	-2.757526000	0.640453000
1	1.473629000	-3.047823000	0.718205000
1	2.893526000	-2.996977000	-0.362958000
1	3.111768000	-3.319903000	1.370135000
1	2.274606000	-1.051472000	1.920823000
6	3.827050000	0.626474000	-2.048345000
1	3.335500000	1.369328000	-2.683217000
1	4.857612000	0.499363000	-2.390079000
1	3.304353000	-0.328508000	-2.139779000
1	4.383160000	2.041259000	-0.539436000
6	-1.751032000	-1.430025000	1.280363000
6	-2.372007000	-0.235618000	1.974998000
6	-3.250947000	0.653841000	1.088582000
1	-1.609363000	0.391540000	2.444032000
83	0.000001000	-0.055608000	-0.808668000
8	-1.203851000	1.496904000	-0.046199000
8	-0.506973000	-1.259179000	0.817171000
8	-2.340384000	-2.481198000	1.172481000
1	-3.030126000	-0.625089000	2.756722000
8	-3.993272000	1.446572000	1.995240000
1	-4.216243000	2.250877000	1.491509000
6	-4.288390000	-0.126475000	0.255578000
1	-4.908852000	-0.712660000	0.938327000
6	-2.483825000	1.661582000	0.199475000
8	-3.100769000	2.641700000	-0.172694000
8	2.529369000	1.683247000	1.237019000
6	1.314347000	2.025150000	1.909819000
1	0.732365000	1.115875000	2.093926000
1	0.726819000	2.726776000	1.316111000
1	1.621887000	2.464209000	2.858090000
1	-4.945995000	0.627340000	-0.198398000
6	-3.899835000	-1.043230000	-0.868002000
8	-4.601206000	-1.894935000	-1.338739000
8	-2.670625000	-0.780970000	-1.432886000
1	-2.622750000	-1.422704000	-2.166518000

## Aducto 40

6	3.583733000	-0.303175000	1.552276000
6	2.066348000	-0.530420000	1.498915000
6	2.636803000	1.250364000	-1.006251000
6	3.883210000	0.380148000	-0.857671000
8	4.289318000	0.163888000	0.488985000
8	1.695047000	-1.064838000	0.249066000
8	4.195067000	-0.465530000	2.574991000
8	1.697545000	1.011778000	-1.754912000
6	1.640649000	-1.442862000	2.637212000
1	0.559495000	-1.599240000	2.587668000
1	2.133862000	-2.414381000	2.543020000
1	1.907451000	-1.012368000	3.604530000
1	1.614410000	0.465302000	1.644112000
6	3.891816000	-0.882813000	-1.693327000
1	3.658074000	-0.643827000	-2.735351000
1	4.892955000	-1.321209000	-1.654907000
1	3.173306000	-1.608765000	-1.313225000
1	4.684775000	1.033632000	-1.229232000
6	-2.423429000	-1.573461000	0.893727000
6	-2.474467000	-0.438339000	1.900556000
6	-2.739414000	0.954987000	1.316384000
1	-1.560602000	-0.396589000	2.499047000
83	-0.032654000	-0.733381000	-0.753865000
8	-0.434131000	0.981069000	0.361961000
8	-1.203432000	-1.930346000	0.483001000
8	-3.431947000	-2.119704000	0.507259000
1	-3.316293000	-0.641071000	2.568435000
8	-3.127082000	1.741282000	2.425646000
1	-2.894035000	2.655316000	2.182149000
6	-3.920741000	1.003887000	0.324486000
1	-4.806864000	0.614854000	0.832362000
6	-1.496674000	1.664311000	0.728937000
8	-1.507700000	2.881687000	0.706482000
8	2.754830000	2.358368000	-0.306596000
6	1.738710000	3.363791000	-0.478686000
1	0.785642000	3.025488000	-0.070796000
1	1.629100000	3.594499000	-1.540973000
1	2.108705000	4.230734000	0.067038000
1	-4.114472000	2.066726000	0.125478000
6	-3.873209000	0.346613000	-1.024782000
8	-4.829526000	0.085437000	-1.699525000
8	-2.605358000	0.143065000	-1.521231000
1	-2.766287000	-0.225929000	-2.410259000

## Aducto 41

6	2.111330000	-0.927106000	0.035979000
6	1.262538000	-1.872896000	0.878173000
6	4.644800000	0.530999000	0.096553000
6	3.242633000	1.123282000	0.059001000
8	2.349088000	0.219632000	0.704257000
8	0.232369000	-2.436313000	0.089306000
8	2.535711000	-1.173955000	-1.063122000

8	4.986756000	-0.406623000	0.773451000
6	2.150922000	-2.998623000	1.383278000
1	1.569150000	-3.674515000	2.016379000
1	2.548050000	-3.555124000	0.529731000
1	2.989418000	-2.592552000	1.958753000
1	0.845989000	-1.317395000	1.728377000
6	3.173797000	2.442279000	0.808365000
1	3.835572000	3.171764000	0.333882000
1	2.149789000	2.827118000	0.793258000
1	3.482351000	2.308539000	1.850059000
1	2.940972000	1.246195000	-0.986006000
6	-2.151573000	0.447104000	1.813270000
6	-1.052559000	1.466137000	1.585855000
6	-1.127216000	2.257861000	0.271096000
1	-0.059823000	1.013510000	1.665460000
83	-1.424637000	-1.440547000	-0.444141000
8	-0.413595000	0.265408000	-1.049648000
8	-1.868945000	-0.818725000	1.464425000
8	-3.210884000	0.749891000	2.307538000
1	-1.154996000	2.212151000	2.378472000
8	-0.367679000	3.427714000	0.505678000
1	-0.001507000	3.656090000	-0.371259000
6	-2.545158000	2.755571000	-0.088175000
1	-2.892862000	3.384617000	0.735752000
6	-0.450244000	1.572380000	-0.940074000
8	0.088846000	2.295362000	-1.756335000
8	5.458630000	1.227745000	-0.703478000
6	6.811400000	0.774230000	-0.727332000
1	6.859306000	-0.260232000	-1.076797000
1	7.254043000	0.833177000	0.270585000
1	7.332412000	1.437034000	-1.418078000
1	-2.431517000	3.421016000	-0.954722000
6	-3.689509000	1.841898000	-0.428001000
8	-4.844558000	2.166273000	-0.417774000
8	-3.335118000	0.584863000	-0.857026000
1	-4.193406000	0.165127000	-1.056271000

## Figura 27

### Aducto 42

6	-1.444498000	1.152791000	-1.458821000
6	-2.185781000	0.875728000	-0.105963000
6	-1.303769000	1.029473000	1.153675000
1	-1.451638000	0.256817000	-2.081254000
1	-2.035709000	1.936503000	-1.935716000
83	0.940252000	-0.814837000	-0.070172000
8	-0.212007000	0.281789000	1.294774000
8	0.945387000	0.718822000	-1.429020000
8	-0.817026000	-1.663558000	-0.793608000
8	-1.638276000	1.800380000	2.025657000
8	-3.221503000	1.811332000	0.010253000
1	-3.095615000	2.230090000	0.883900000
6	-2.836360000	-0.527859000	-0.093700000
6	-1.927940000	-1.740023000	-0.033321000
1	-3.447459000	-0.600240000	-1.003033000
1	-3.522735000	-0.579869000	0.755337000

### ET<sub>42→43</sub>

6	-1.909516000	0.652641000	-1.282281000
6	-2.391545000	0.158315000	0.127514000
6	-1.474814000	0.664768000	1.245481000
1	-1.526679000	-0.198247000	-1.853311000
1	-2.809774000	1.028293000	-1.771207000
83	1.240102000	-0.364037000	-0.338795000
8	-0.381297000	-0.081538000	1.441829000
8	0.384401000	1.402414000	-0.956920000
8	-0.258933000	-1.765380000	-0.715533000
8	-1.728344000	1.655863000	1.885223000
8	-3.669455000	0.676820000	0.384585000
1	-3.531571000	1.487968000	0.905833000
6	-2.520146000	-1.370259000	0.158487000
6	-1.267749000	-2.227628000	0.056460000
1	-3.182239000	-1.654869000	-0.670672000
1	-3.036228000	-1.660723000	1.077118000

8	-2.200361000	-2.717755000	0.617892000
6	-0.023707000	1.665012000	-1.345532000
8	0.263103000	2.827379000	-1.199468000
8	2.356416000	0.807230000	1.219660000
1	1.646456000	1.191434000	1.762875000
6	3.087659000	1.865787000	0.584838000
1	3.842787000	1.392078000	-0.044803000
1	3.590115000	2.469768000	1.346717000
1	2.433387000	2.484510000	-0.035932000

8	-1.213872000	-3.312406000	0.576183000
6	-0.874897000	1.757776000	-1.316794000
8	-1.105666000	2.887678000	-1.654186000
8	1.814790000	0.519855000	1.584926000
1	0.509677000	0.411336000	1.884977000
6	2.445196000	1.790841000	1.578827000
1	3.393836000	1.746546000	1.026745000
1	2.672056000	2.064758000	2.614156000
1	1.810327000	2.564831000	1.131284000

**Aducto 43**

**INT44**

6	1.587641000	-1.217042000	-1.236820000
6	2.490408000	-0.056013000	-0.733637000
6	2.394303000	0.089312000	0.783864000
1	0.903257000	-0.850082000	-2.001169000
1	2.279430000	-1.938641000	-1.677320000
83	-1.272745000	0.165082000	0.488010000
8	3.573087000	0.198664000	1.383221000
8	-0.481961000	-1.685286000	-0.025251000
8	-0.262754000	0.998399000	-1.158182000
8	1.341118000	0.176846000	1.390947000
8	3.795894000	-0.361102000	-1.146027000
1	4.412221000	0.221941000	-0.678608000
6	2.071344000	1.325207000	-1.331821000
6	0.738462000	1.790984000	-0.787844000
1	2.037373000	1.196724000	-2.417961000
1	2.834110000	2.069815000	-1.083660000
8	0.621660000	2.720228000	-0.016184000
6	0.816831000	-1.971048000	-0.150276000
8	1.363740000	-2.816143000	0.518101000
8	-2.960121000	-0.168129000	-0.534785000
6	-2.966327000	-0.729198000	-1.831803000
1	-2.507206000	-0.051029000	-2.563491000
1	-4.010511000	-0.895285000	-2.118207000
1	-2.436797000	-1.689588000	-1.862695000
1	3.404638000	0.333295000	2.333539000

6	-4.856132000	1.279483000	0.497919000
6	-3.863929000	1.699118000	-0.573672000
6	-2.779222000	-0.398782000	-0.352247000
6	-3.104184000	-0.216512000	1.115608000
8	-4.457359000	0.244563000	1.260362000
8	-3.257609000	0.521565000	-1.168761000
8	-5.919966000	1.808025000	0.672185000
8	-2.120566000	-1.323934000	-0.803467000
6	-4.507744000	2.489151000	-1.684518000
1	-3.754703000	2.779825000	-2.421190000
1	-5.288525000	1.901931000	-2.175226000
1	-4.966752000	3.387430000	-1.266188000
1	-3.047072000	2.264879000	-0.104904000
6	-2.959841000	-1.488218000	1.915261000
1	-1.944558000	-1.879111000	1.810959000
1	-3.167092000	-1.282070000	2.968271000
1	-3.663717000	-2.244761000	1.557243000
1	-2.415634000	0.558064000	1.483023000
6	3.394352000	-0.467761000	0.237620000
6	2.851660000	0.588296000	1.185697000
6	2.530134000	1.968424000	0.555152000
1	3.615838000	0.762540000	1.947948000
83	0.456519000	-1.483170000	-0.660988000
8	4.117252000	2.062072000	-1.243384000
8	2.508076000	-1.139409000	-0.503129000
8	4.580759000	-0.672144000	0.137097000
1	1.936034000	0.258271000	1.681593000
8	2.117745000	2.830417000	1.578656000
1	2.914035000	3.322732000	1.848911000
6	1.424272000	1.938514000	-0.513331000
1	1.317930000	2.943196000	-0.928440000
6	3.825949000	2.527818000	-0.031378000
8	4.518530000	3.304902000	0.586126000
8	0.233594000	-2.638905000	0.967562000
6	1.063446000	-2.538335000	2.106971000
1	0.869200000	-1.614251000	2.668071000
1	2.130797000	-2.583150000	1.853923000
1	0.830815000	-3.389695000	2.755415000
1	1.724418000	1.257483000	-1.317209000
6	0.077279000	1.538327000	0.058355000
8	-0.071039000	0.259144000	0.401188000
8	-0.819772000	2.337774000	0.224276000
1	5.004556000	2.390106000	-1.474489000

ET<sub>INT44</sub>→INT45

6	4.044626000	1.948662000	0.549487000
6	4.446898000	0.482257000	0.637140000
6	2.469822000	-0.081313000	-0.565281000
6	2.314873000	1.353938000	-1.033380000
8	2.977279000	2.297919000	-0.181774000
8	3.719247000	-0.419449000	-0.195921000
8	4.645827000	2.778807000	1.180402000
8	1.863345000	-0.987171000	-1.241407000
6	5.922866000	0.307571000	0.331011000
1	6.207583000	-0.737569000	0.478210000
1	6.137404000	0.584861000	-0.705702000
1	6.510115000	0.943162000	0.996690000
1	4.252062000	0.189072000	1.677742000
6	2.840889000	1.491106000	-2.452770000
1	2.263692000	0.852152000	-3.125174000
1	2.748931000	2.532368000	-2.773223000
1	3.893881000	1.195976000	-2.508667000
1	1.255900000	1.618835000	-0.997797000
6	-2.468358000	-0.455187000	1.362369000
6	-2.552399000	1.043593000	1.111159000
6	-3.340849000	1.426273000	-0.148629000
1	-1.560076000	1.482196000	1.019954000
83	0.076633000	-1.553864000	0.014879000
8	-0.808410000	0.209146000	-0.957450000
8	-1.238873000	-0.929545000	1.585434000
8	-3.462977000	-1.146911000	1.347714000
1	-3.068068000	1.507163000	1.958402000
8	-2.866250000	2.723227000	-0.482806000
1	-3.513356000	3.157532000	-1.058323000
6	-3.169761000	0.456755000	-1.364689000
1	-3.146325000	1.060058000	-2.281608000
6	-1.912661000	-0.368851000	-1.301041000
8	-1.945642000	-1.607302000	-1.424997000
8	1.520818000	-0.169798000	0.919637000
6	1.206205000	0.873013000	1.832507000
1	0.386970000	0.526052000	2.467716000
1	0.892634000	1.783235000	1.310184000
1	2.081002000	1.096124000	2.451926000
1	-3.987861000	-0.266477000	-1.425597000
6	-4.840825000	1.591185000	0.202514000
8	-5.678036000	1.682965000	-0.860223000
8	-5.256054000	1.774689000	1.310079000
1	-5.245177000	1.379369000	-1.671547000

ET<sub>INT45</sub>→INT46

6	-4.828998000	0.943701000	-0.362186000
6	-3.957904000	-0.190637000	-0.899633000
6	-2.151984000	0.831617000	0.277932000
6	-3.115226000	1.490092000	1.268254000
8	-4.371406000	1.738796000	0.618289000
8	-2.745589000	-0.376778000	-0.166033000
8	-5.913868000	1.144804000	-0.843498000

## INT45

6	-4.929421000	0.812623000	-0.238090000
6	-4.264437000	-0.519777000	0.100797000
6	-2.205113000	0.670732000	0.145162000
6	-2.928305000	1.970656000	0.473237000
8	-4.235610000	1.958530000	-0.116937000
8	-2.948345000	-0.413409000	0.642930000
8	-6.057625000	0.835525000	-0.655952000
8	-0.972685000	0.632182000	0.697702000
6	-5.112042000	-1.305477000	1.084066000
1	-4.669126000	-2.291515000	1.251449000
1	-5.173583000	-0.785052000	2.044912000
1	-6.119735000	-1.426307000	0.681134000
1	-4.211875000	-1.055288000	-0.856184000
6	-3.015077000	2.216995000	1.965583000
1	-2.010458000	2.328684000	2.381255000
1	-3.587089000	3.129902000	2.152890000
1	-3.505922000	1.379125000	2.469494000
1	-2.412313000	2.804475000	-0.009480000
6	2.275030000	0.303097000	-1.436085000
6	2.560607000	1.263650000	-0.292432000
6	3.710877000	0.827705000	0.625930000
1	1.680772000	1.429906000	0.328880000
83	-0.128095000	-1.106478000	-0.120604000
8	1.378449000	-0.692673000	1.355542000
8	0.999973000	-0.125813000	-1.552115000
8	3.126847000	-0.024879000	-2.223387000
1	2.865321000	2.216851000	-0.736612000
8	3.522665000	1.591953000	1.805319000
1	4.338002000	1.571031000	2.328060000
6	3.740423000	-0.698791000	0.960009000
1	4.092454000	-0.820490000	1.992642000
6	2.382133000	-1.338238000	0.823324000
8	2.194619000	-2.324985000	0.107368000
8	-2.111805000	0.390665000	-1.258586000
6	-1.649877000	1.453217000	-2.090159000
1	-0.771998000	1.941154000	-1.656317000
1	-2.455033000	2.175780000	-2.259043000
1	-1.363094000	0.996801000	-3.038212000
1	4.396759000	-1.252936000	0.281873000
6	5.061299000	1.291104000	0.020533000
8	6.166384000	0.708051000	0.542118000
8	5.168119000	2.201745000	-0.749692000
1	5.934339000	-0.084537000	1.047629000

## INT46

6	4.384554000	1.297858000	0.637890000
6	3.272511000	0.542627000	1.364011000
6	2.028830000	0.711905000	-0.676695000
6	3.310388000	0.849030000	-1.504174000
8	4.335116000	1.451558000	-0.696714000
8	2.359484000	-0.081299000	0.457997000
8	5.290182000	1.782797000	1.264698000

8	-0.983438000	0.502909000	0.886627000	8	1.057142000	0.038267000	-1.340062000
6	-4.718089000	-1.502488000	-0.894542000	6	3.840541000	-0.524345000	2.277359000
1	-4.119637000	-2.286412000	-1.368661000	1	3.035631000	-0.991324000	2.853110000
1	-4.954968000	-1.811370000	0.128578000	1	4.361723000	-1.295934000	1.701446000
1	-5.649984000	-1.380597000	-1.450295000	1	4.549642000	-0.063794000	2.968171000
1	-3.708033000	0.099137000	-1.927278000	1	2.726589000	1.292691000	1.946953000
6	-3.331029000	0.677012000	2.527547000	6	3.806684000	-0.462507000	-2.075658000
1	-2.397044000	0.605973000	3.090659000	1	3.083626000	-0.855084000	-2.795407000
1	-4.088129000	1.160192000	3.151432000	1	4.761874000	-0.304206000	-2.583986000
1	-3.671623000	-0.333956000	2.282348000	1	3.954879000	-1.201312000	-1.281255000
1	-2.737210000	2.482732000	1.528788000	1	3.141837000	1.563142000	-2.315042000
6	2.113456000	0.247290000	-1.493258000	6	-1.770033000	0.462288000	1.447675000
6	2.435561000	1.235115000	-0.382917000	6	-2.149517000	1.290418000	0.231546000
6	3.661072000	0.856070000	0.459462000	6	-3.488853000	0.894318000	-0.404875000
1	1.595750000	1.373748000	0.297600000	1	-1.386263000	1.248716000	-0.544532000
83	-0.143605000	-1.197118000	0.014898000	83	0.194010000	-1.371238000	-0.049338000
8	1.438770000	-0.721670000	1.383807000	8	-1.517814000	-1.000857000	-1.304534000
8	0.855392000	-0.239057000	-1.520448000	8	-0.559115000	-0.130710000	1.417113000
8	2.927655000	-0.058198000	-2.328293000	8	-2.493750000	0.370079000	2.407715000
1	2.670319000	2.193724000	-0.856721000	1	-2.257511000	2.327583000	0.564540000
8	3.526514000	1.632469000	1.638284000	8	-3.437621000	1.459277000	-1.704610000
1	4.374599000	1.643882000	2.106326000	1	-4.329331000	1.458812000	-2.083248000
6	3.766248000	-0.661777000	0.811829000	6	-3.741645000	-0.644285000	-0.484401000
1	4.207456000	-0.756169000	1.812670000	1	-4.312350000	-0.856768000	-1.397967000
6	2.424475000	-1.350023000	0.795657000	6	-2.457340000	-1.435591000	-0.507110000
8	2.219900000	-2.362878000	0.123624000	8	-2.236252000	-2.339098000	0.302975000
8	-1.979003000	1.579153000	-0.888832000	8	1.602025000	1.931124000	-0.154820000
6	-1.364623000	2.845619000	-0.734339000	6	1.183896000	2.894382000	-1.106118000
1	-0.515888000	2.791915000	-0.044464000	1	0.547858000	2.439332000	-1.873066000
1	-2.083527000	3.597865000	-0.385712000	1	2.041106000	3.394028000	-1.575386000
1	-1.005314000	3.132768000	-1.724114000	1	0.605446000	3.636647000	-0.553184000
1	4.381381000	-1.206531000	0.088786000	1	-4.295225000	-1.010698000	0.385877000
6	4.948276000	1.358417000	-0.245715000	6	-4.645864000	1.616776000	0.334321000
8	6.107163000	0.804784000	0.181158000	8	-5.882048000	1.101506000	0.139969000
8	4.967157000	2.276923000	-1.013889000	8	-4.510607000	2.649941000	0.924857000
1	5.939662000	0.003769000	0.698619000	1	-5.831222000	0.212962000	-0.241258000

#### ET<sub>INT46</sub>→47

6	-3.325536000	2.193116000	-0.545147000
6	-1.938290000	1.675335000	-0.932265000
6	-2.464645000	0.076732000	1.340484000
6	-3.870563000	0.177098000	0.761420000
8	-4.148179000	1.482817000	0.251214000
8	-1.573401000	0.559204000	-0.152096000
8	-3.698093000	3.255286000	-0.969861000
8	-1.898351000	-1.058171000	1.490703000
6	-1.907249000	1.385294000	-2.428455000
1	-0.901923000	1.078976000	-2.728070000
1	-2.615395000	0.590536000	-2.691799000
1	-2.190410000	2.288110000	-2.975313000
1	-1.252736000	2.504373000	-0.714578000
6	-4.203605000	-0.903478000	-0.245154000
1	-4.092646000	-1.889772000	0.213828000
1	-5.238292000	-0.785822000	-0.577991000
1	-3.557079000	-0.846247000	-1.126713000
1	-4.553668000	0.089226000	1.614256000

#### Aducto 47

6	-2.953256000	2.156741000	-0.941476000
6	-1.611683000	1.437662000	-1.154489000
6	-2.822684000	0.228804000	1.454063000
6	-4.028458000	0.423465000	0.542693000
8	-3.976453000	1.621676000	-0.223216000
8	-1.744825000	0.055071000	-0.974184000
8	-3.133068000	3.252103000	-1.404415000
8	-2.253854000	-0.833429000	1.668444000
6	-1.084187000	1.763742000	-2.546011000
1	-0.120015000	1.268688000	-2.690327000
1	-1.779232000	1.390187000	-3.304325000
1	-0.971770000	2.841680000	-2.676879000
1	-0.930995000	1.868338000	-0.400712000
6	-4.436514000	-0.789677000	-0.266289000
1	-4.522790000	-1.663183000	0.387348000
1	-5.413499000	-0.598699000	-0.719006000
1	-3.713140000	-0.990612000	-1.055846000
1	-4.841825000	0.641236000	1.250697000

6	2.024852000	0.147607000	-1.584625000	6	2.322462000	-0.649699000	-1.351361000
6	2.223798000	1.237450000	-0.541182000	6	2.505720000	0.820562000	-1.003633000
6	3.282082000	0.895575000	0.518800000	6	3.256322000	1.069455000	0.311497000
1	1.294655000	1.467508000	-0.020897000	1	1.549286000	1.336609000	-0.937101000
83	-0.459832000	-1.289868000	-0.309574000	83	-0.474415000	-1.363947000	-0.245243000
8	0.949558000	-0.600806000	1.160976000	8	0.588894000	0.114126000	0.958194000
8	0.776398000	-0.308319000	-1.731245000	8	1.064378000	-1.026009000	-1.628338000
8	2.952733000	-0.257117000	-2.247185000	8	3.262676000	-1.408047000	-1.388293000
1	2.572728000	2.138410000	-1.055584000	1	3.099587000	1.283365000	-1.798431000
8	2.939305000	1.697737000	1.639060000	8	2.867344000	2.378957000	0.701847000
1	3.696262000	1.735499000	2.242691000	1	3.528216000	2.734528000	1.314634000
6	3.332461000	-0.609489000	0.921774000	6	2.942885000	0.050767000	1.454490000
1	3.657239000	-0.685839000	1.968509000	1	2.950100000	0.593349000	2.409025000
6	1.992901000	-1.285934000	0.781666000	6	1.608330000	-0.628960000	1.289279000
8	1.854020000	-2.367580000	0.202890000	8	1.501042000	-1.859907000	1.313725000
8	-2.264397000	1.072706000	2.199465000	8	-2.536712000	1.353748000	2.082007000
6	-1.065022000	1.040214000	2.976773000	6	-1.507824000	1.313499000	3.080476000
1	-0.193660000	1.244447000	2.350540000	1	-0.532849000	1.229780000	2.598555000
1	-0.948764000	0.064520000	3.452561000	1	-1.667794000	0.464470000	3.748799000
1	-1.188362000	1.824047000	3.723962000	1	-1.598124000	2.255907000	3.619397000
1	4.019496000	-1.177660000	0.287276000	1	3.677158000	-0.759362000	1.491134000
6	4.672939000	1.386547000	0.036792000	6	4.780962000	1.128624000	0.040813000
8	5.739466000	0.851969000	0.675951000	8	5.566187000	1.081917000	1.144779000
8	4.826872000	2.280126000	-0.745419000	8	5.265036000	1.344131000	-1.032312000
1	5.486363000	0.059526000	1.171082000	1	5.066545000	0.766686000	1.911998000

#### Aducto 48

6	2.842936000	-0.125546000	-0.374909000
6	1.483226000	-0.170998000	0.305862000
6	5.563867000	0.830557000	0.216854000
6	4.615839000	1.320235000	-0.871245000
8	3.279118000	1.152849000	-0.423944000
8	0.928525000	-1.440962000	0.079068000
8	3.462006000	-1.065141000	-0.800381000
8	5.243562000	0.548135000	1.343878000
6	1.648288000	0.097009000	1.800140000
1	0.667405000	0.070335000	2.284488000
1	2.283575000	-0.674822000	2.244483000
1	2.113948000	1.071077000	1.971685000
1	0.871472000	0.621842000	-0.148371000
6	4.818014000	2.795882000	-1.167263000
1	5.838961000	2.971062000	-1.516201000
1	4.117599000	3.117405000	-1.943102000
1	4.640568000	3.395178000	-0.268949000
1	4.785061000	0.711095000	-1.765090000
6	-2.704084000	0.105830000	1.421308000
6	-2.144869000	1.447654000	0.977109000
6	-2.897512000	2.109943000	-0.185092000
1	-1.099573000	1.366233000	0.684052000
83	-1.007814000	-1.931778000	-0.127517000
8	-1.360252000	-0.118870000	-1.281433000
8	-1.807044000	-0.901194000	1.489279000
8	-3.862539000	-0.033321000	1.725023000
1	-2.216162000	2.133942000	1.827238000
8	-1.957223000	3.024069000	-0.728474000
1	-2.426946000	3.673708000	-1.272486000

6	-3.411561000	1.133176000	-1.293102000
1	-3.293987000	1.627490000	-2.266043000
6	-2.661807000	-0.173403000	-1.314504000
8	-3.249143000	-1.256016000	-1.207215000
8	6.816167000	0.785600000	-0.252166000
6	7.796130000	0.353043000	0.691152000
1	7.566402000	-0.656237000	1.041935000
1	7.827640000	1.029046000	1.549750000
1	8.746084000	0.366842000	0.157007000
1	-4.461309000	0.864293000	-1.142901000
6	-4.064504000	2.966009000	0.368918000
8	-4.953835000	3.399315000	-0.557059000
8	-4.133505000	3.356625000	1.498337000
1	-4.862668000	2.904035000	-1.384241000

## Figura 28

### Aducto 49

6	0.849779000	1.674639000	-0.513712000
6	1.933194000	-0.659999000	-0.185459000
6	1.976903000	0.756148000	-0.169623000
6	3.187252000	1.387321000	0.162187000
1	3.189292000	2.472688000	0.157405000
6	4.330223000	0.670590000	0.467086000
6	4.281551000	-0.725610000	0.439448000
6	3.102656000	-1.376944000	0.120170000
1	5.251907000	1.187330000	0.717045000
1	5.169075000	-1.309003000	0.671982000
1	3.043435000	-2.460934000	0.096136000
8	0.997849000	2.877810000	-0.560318000
8	-0.356799000	1.157101000	-0.791781000
8	0.848683000	-1.392120000	-0.485510000
83	-1.082204000	-0.677493000	-0.205609000
8	-0.780822000	-0.467003000	1.805923000
1	0.158366000	-0.477823000	2.043317000
8	-2.737715000	0.879914000	0.823820000
1	-2.214643000	0.845368000	1.650146000
6	-2.923882000	2.239955000	0.424452000
1	-3.487725000	2.776930000	1.194494000
1	-3.513417000	2.220899000	-0.493874000
1	-1.969005000	2.734246000	0.224549000

### Aducto 50

6	1.000297000	1.761202000	-0.153940000
6	1.514885000	-0.776812000	-0.390560000
6	1.890578000	0.560492000	-0.128754000
6	3.238250000	0.826572000	0.165169000
1	3.502472000	1.862983000	0.348576000
6	4.192192000	-0.173852000	0.213545000
6	3.807896000	-1.491038000	-0.046566000
6	2.488271000	-1.785520000	-0.344598000
1	5.225566000	0.065420000	0.445320000
1	4.541472000	-2.292648000	-0.017046000
1	2.167370000	-2.801271000	-0.554190000

### ET<sub>49→50</sub>

6	1.197926000	1.662516000	-0.395976000
6	1.746314000	-0.791625000	0.183756000
6	2.129396000	0.540636000	-0.079195000
6	3.494066000	0.865185000	-0.048614000
1	3.753953000	1.902028000	-0.237751000
6	4.467688000	-0.084197000	0.207882000
6	4.079604000	-1.403272000	0.452976000
6	2.738809000	-1.749739000	0.441742000
1	5.517047000	0.194660000	0.219442000
1	4.827067000	-2.165959000	0.656478000
1	2.416794000	-2.767624000	0.640335000
8	1.558172000	2.820500000	-0.359470000
8	-0.044575000	1.354676000	-0.778373000
8	0.475738000	-1.237700000	0.262744000
83	-1.234086000	-0.332884000	-0.468349000
8	-1.958951000	-1.393278000	1.351163000
1	-1.174964000	-1.767082000	1.785596000
8	-2.128947000	0.880598000	1.149101000
1	-2.144491000	-0.169700000	1.658147000
6	-1.507640000	1.988344000	1.787157000
1	-0.656873000	1.670522000	2.403009000
1	-2.250220000	2.482293000	2.421359000
1	-1.147653000	2.684763000	1.026644000

### INT51

6	-2.343393000	-0.675243000	-0.196359000
6	-2.634959000	-0.216365000	1.219415000
6	-4.342870000	1.204631000	0.372400000
6	-3.352621000	1.378338000	-0.768047000
8	-2.845242000	0.074224000	-1.157410000
8	-3.973570000	0.297772000	1.297791000
8	-1.704743000	-1.683184000	-0.469461000
8	-5.381145000	1.800400000	0.463668000
6	-2.493738000	-1.322561000	2.236804000
1	-2.696600000	-0.927814000	3.235547000
1	-3.199461000	-2.130459000	2.024507000

8	1.446236000	2.883662000	-0.088527000
8	-0.334542000	1.597293000	-0.240217000
8	0.271824000	-1.185717000	-0.727686000
83	-1.428317000	-0.132259000	-0.303181000
8	-1.590570000	-0.453553000	1.670610000
6	-0.537810000	-0.251933000	2.594125000
1	0.268987000	-0.983806000	2.457360000
1	-0.954197000	-0.378599000	3.599284000
1	-0.112341000	0.757267000	2.520740000

1	-1.477161000	-1.723443000	2.201151000
1	-1.930082000	0.601174000	1.428184000
6	-3.974914000	2.009423000	-1.986963000
1	-4.358418000	2.997368000	-1.723032000
1	-3.226911000	2.114055000	-2.776837000
1	-4.808656000	1.404515000	-2.353215000
1	-2.488787000	1.961455000	-0.412686000
6	2.917907000	0.859140000	-0.210671000
6	0.477919000	1.644952000	0.073927000
6	4.277664000	1.210203000	-0.145523000
6	1.948191000	1.841320000	0.106209000
6	4.674004000	2.483494000	0.222123000
1	5.003245000	0.442284000	-0.395547000
6	2.381986000	3.126502000	0.476698000
6	3.722061000	3.457177000	0.539482000
1	5.734004000	2.721530000	0.263079000
1	1.612759000	3.855512000	0.710549000
1	4.028467000	4.457748000	0.828578000
83	0.851972000	-1.415881000	-0.543014000
8	-0.021901000	0.452274000	-0.253271000
8	2.659263000	-0.399738000	-0.589187000
8	-0.305684000	2.544082000	0.336099000
8	0.910356000	-1.925349000	1.412357000
6	1.590193000	-1.129144000	2.361859000
1	2.660946000	-1.040138000	2.137767000
1	1.169521000	-0.116270000	2.431349000
1	1.480212000	-1.614434000	3.337911000

#### ET<sub>INT51→INT52</sub>

6	-2.019622000	-0.463732000	-0.117988000
6	-3.346696000	-0.714138000	0.597563000
6	-4.007766000	1.494986000	0.053664000
6	-2.557878000	1.788545000	0.429089000
8	-1.701084000	0.847864000	-0.233393000
8	-4.327716000	0.187360000	0.047834000
8	-1.596370000	-1.240654000	-1.000415000
8	-4.817172000	2.337581000	-0.227054000
6	-3.851268000	-2.121098000	0.415990000
1	-4.824167000	-2.233972000	0.901740000
1	-3.944826000	-2.355803000	-0.646657000
1	-3.140336000	-2.816653000	0.868935000
1	-3.231599000	-0.482210000	1.662117000
6	-2.126069000	3.173628000	0.013107000
1	-2.753542000	3.919209000	0.506351000
1	-1.079576000	3.336389000	0.284829000
1	-2.236040000	3.292922000	-1.067816000
1	-2.455381000	1.669428000	1.518172000
6	1.770428000	1.275377000	-0.852603000
6	2.853632000	0.146637000	1.215026000
6	1.546104000	2.460986000	-1.564988000
6	2.508489000	1.312970000	0.350553000
6	2.036403000	3.670430000	-1.101278000
1	0.973116000	2.393234000	-2.484151000
6	2.993602000	2.554369000	0.793082000
6	2.764976000	3.723569000	0.089636000
1	1.848568000	4.577212000	-1.670335000
1	3.567127000	2.555990000	1.714374000

#### INT52

6	-1.887834000	0.139772000	0.301414000
6	-3.315858000	0.385461000	-0.192613000
6	-2.613112000	2.691193000	-0.388161000
6	-1.626857000	2.459852000	0.752072000
8	-1.552794000	1.114686000	1.227331000
8	-3.404905000	1.682693000	-0.792231000
8	-1.001357000	0.038745000	-0.730962000
8	-2.707875000	3.770996000	-0.910212000
6	-3.791805000	-0.609007000	-1.224592000
1	-4.805337000	-0.354307000	-1.546386000
1	-3.130390000	-0.584328000	-2.094613000
1	-3.802165000	-1.617715000	-0.801114000
1	-3.970103000	0.371897000	0.689620000
6	-0.249937000	2.995167000	0.393818000
1	-0.326104000	4.052402000	0.129112000
1	0.417259000	2.881089000	1.252215000
1	0.169762000	2.443755000	-0.450804000
1	-2.026853000	3.033844000	1.597520000
6	2.484115000	0.275050000	-0.825130000
6	1.849707000	-0.100804000	1.667272000
6	3.213448000	1.042866000	-1.745071000
6	2.553554000	0.596835000	0.550480000
6	3.998720000	2.103965000	-1.328288000
1	3.136131000	0.773109000	-2.793739000
6	3.359389000	1.679509000	0.941042000
6	4.077022000	2.430005000	0.027612000
1	4.551155000	2.682416000	-2.064339000
1	3.399535000	1.900762000	2.002751000



1	3.153499000	4.668396000	0.457310000
83	0.910358000	-1.584009000	-0.465459000
8	2.297629000	-1.052297000	0.945391000
8	1.265471000	0.159345000	-1.424456000
8	3.612569000	0.245817000	2.151093000
8	-0.864435000	-1.017252000	1.328045000
6	-0.457035000	-0.145901000	2.341675000
1	0.449070000	-0.524056000	2.834967000
1	-0.237827000	0.867845000	1.969696000
1	-1.242731000	-0.077054000	3.112060000

1	4.692581000	3.259303000	0.362599000
83	0.201994000	-1.634071000	-0.406398000
8	1.037525000	-1.141148000	1.394538000
8	1.787568000	-0.753596000	-1.349306000
8	1.997951000	0.228706000	2.823164000
8	-1.839258000	-1.118910000	0.982153000
6	-1.976635000	-1.138341000	2.407491000
1	-2.058558000	-2.193904000	2.674423000
1	-1.103240000	-0.692968000	2.885710000
1	-2.887528000	-0.613956000	2.708174000

**ET<sub>INT52→INT53</sub>**

6	-1.604968000	0.663150000	-0.308854000
6	-2.348669000	1.686362000	-1.173966000
6	-4.314023000	0.777603000	-0.115005000
6	-3.649302000	-0.600324000	-0.141367000
8	-2.263333000	-0.577722000	-0.499410000
8	-3.684564000	1.824366000	-0.672698000
8	-0.330526000	0.504137000	-0.753613000
8	-5.416533000	0.912814000	0.347360000
6	-1.748495000	3.070619000	-1.260662000
1	-2.309036000	3.665555000	-1.987551000
1	-1.790924000	3.585265000	-0.298550000
1	-0.707535000	3.000977000	-1.588015000
1	-2.393248000	1.244386000	-2.177082000
6	-3.873579000	-1.340192000	1.165612000
1	-4.943277000	-1.390315000	1.380151000
1	-3.478183000	-2.357871000	1.086191000
1	-3.367918000	-0.821627000	1.983133000
1	-4.147758000	-1.141617000	-0.957098000
6	2.933583000	0.077406000	-0.662370000
6	2.052148000	0.092055000	1.787241000
6	3.835007000	0.623259000	-1.585813000
6	2.911442000	0.573213000	0.661892000
6	4.696122000	1.645717000	-1.224728000
1	3.827873000	0.217161000	-2.592544000
6	3.796029000	1.612365000	0.995451000
6	4.678393000	2.151477000	0.076560000
1	5.382855000	2.052818000	-1.962461000
1	3.765754000	1.970431000	2.019360000
1	5.351003000	2.952449000	0.367869000
83	0.378375000	-1.390433000	-0.269908000
8	1.115511000	-0.850289000	1.557317000
8	2.165562000	-0.933764000	-1.128280000
8	2.182262000	0.518638000	2.913000000
8	-1.694643000	0.886269000	1.066649000
6	-0.888716000	1.911349000	1.635416000
1	-0.512632000	1.531011000	2.587500000
1	-0.035818000	2.144701000	0.992106000
1	-1.486010000	2.812642000	1.810291000

**INT53**

6	-1.612813000	0.453514000	-0.794127000
6	-2.680238000	-0.077678000	-1.748611000
6	-4.266625000	0.424077000	0.010794000
6	-3.189120000	0.131272000	1.056210000
8	-1.893391000	-0.118465000	0.504857000
8	-3.990883000	0.287308000	-1.292914000
8	-0.372146000	-0.018210000	-1.105072000
8	-5.371288000	0.742310000	0.366709000
6	-2.533475000	0.434814000	-3.160793000
1	-3.311710000	0.006063000	-3.798217000
1	-2.621245000	1.523692000	-3.171002000
1	-1.552277000	0.152510000	-3.552356000
1	-2.601860000	-1.172666000	-1.723091000
6	-3.145026000	1.221503000	2.113215000
1	-4.120955000	1.299474000	2.597369000
1	-2.384664000	0.977967000	2.860885000
1	-2.901844000	2.185886000	1.660876000
1	-3.492433000	-0.814783000	1.522967000
6	2.967405000	-0.233284000	-0.551988000
6	1.967042000	0.965423000	1.527252000
6	3.938627000	-0.209890000	-1.562753000
6	2.911074000	0.830983000	0.377591000
6	4.835251000	0.839530000	-1.668190000
1	3.957079000	-1.043010000	-2.258445000
6	3.834506000	1.881692000	0.242838000
6	4.786007000	1.899975000	-0.760665000
1	5.575842000	0.832905000	-2.463847000
1	3.774466000	2.682161000	0.973021000
1	5.486413000	2.726111000	-0.836444000
83	0.330683000	-1.332677000	0.348233000
8	0.971034000	0.069111000	1.687611000
8	2.173031000	-1.323592000	-0.530246000
8	2.064870000	1.866108000	2.330513000
8	-1.714339000	1.821170000	-0.769775000
6	-0.649135000	2.520772000	-0.133040000
1	-0.928018000	3.574590000	-0.173873000
1	-0.530619000	2.213969000	0.910981000
1	0.289165000	2.365167000	-0.672039000

**ET<sub>INT53→54</sub>**

6	-2.026479000	0.905818000	0.730690000
6	-3.385402000	0.602098000	0.123794000
6	-3.223685000	-1.778418000	0.558339000

**Aducto 54**

6	2.485390000	1.287539000	0.192824000
6	3.056471000	0.427975000	1.315744000
6	2.380911000	-1.858921000	0.779109000

6	-1.805910000	-1.787711000	-0.033730000	6	1.032530000	-1.626453000	1.472837000
8	-1.170279000	-0.527353000	0.153078000	8	0.379241000	-0.518178000	0.900717000
8	-3.914637000	-0.622235000	0.621384000	8	3.309378000	-0.875567000	0.820610000
8	-1.282328000	1.794120000	0.171051000	8	2.148659000	0.851861000	-0.899427000
8	-3.751897000	-2.792960000	0.926641000	8	2.649207000	-2.872027000	0.183899000
6	-4.395787000	1.683929000	0.442994000	6	4.374521000	0.967038000	1.848424000
1	-5.351723000	1.452466000	-0.034351000	1	4.727241000	0.326745000	2.661268000
1	-4.545306000	1.744287000	1.524090000	1	5.131588000	0.970342000	1.058807000
1	-4.035367000	2.649103000	0.075963000	1	4.244366000	1.984118000	2.224090000
1	-3.238860000	0.530566000	-0.962434000	1	2.301571000	0.422454000	2.109639000
6	-0.985456000	-2.913012000	0.566319000	6	0.187593000	-2.887062000	1.455309000
1	-0.035108000	-3.021251000	0.039023000	1	0.665623000	-3.693284000	2.019428000
1	-0.791788000	-2.705293000	1.623178000	1	-0.788417000	-2.664017000	1.894852000
1	-1.545401000	-3.848068000	0.496872000	1	0.039982000	-3.251945000	0.432725000
1	-1.940495000	-1.968998000	-1.113539000	1	1.234035000	-1.357178000	2.522365000
6	2.635918000	0.640849000	0.535215000	6	-2.821075000	-0.425689000	0.024617000
6	2.163328000	-1.640010000	-0.592378000	6	-1.634167000	1.875475000	-0.047438000
6	3.517208000	1.412624000	1.307580000	6	-3.897234000	-1.174557000	0.525764000
6	2.970562000	-0.697879000	0.237820000	6	-2.691322000	0.929785000	0.409890000
6	4.699238000	0.877071000	1.790400000	6	-4.820424000	-0.612198000	1.390940000
1	3.232720000	2.439079000	1.518312000	1	-3.975557000	-2.210210000	0.209124000
6	4.168896000	-1.216446000	0.753274000	6	-3.640558000	1.470453000	1.291877000
6	5.033057000	-0.450942000	1.515697000	6	-4.695110000	0.722337000	1.783841000
1	5.362821000	1.497457000	2.387436000	1	-5.642845000	-1.217811000	1.763673000
1	4.390355000	-2.253713000	0.522699000	1	-3.516496000	2.512743000	1.567496000
1	5.956070000	-0.879014000	1.894836000	1	-5.415656000	1.169616000	2.461916000
83	0.117970000	0.632131000	-1.179302000	83	-0.044519000	-0.483169000	-1.118072000
8	1.211752000	-1.128104000	-1.378493000	8	-0.662350000	1.450477000	-0.871718000
8	1.494252000	1.270895000	0.179908000	8	-1.999510000	-1.066125000	-0.824531000
8	2.389731000	-2.832477000	-0.602907000	8	-1.631535000	3.045247000	0.282822000
8	-2.052041000	0.780881000	2.056078000	8	2.412740000	2.546880000	0.552189000
6	-0.855438000	1.142555000	2.748320000	6	1.815840000	3.483276000	-0.369231000
1	-1.107215000	1.090786000	3.807306000	1	2.131102000	3.253289000	-1.388022000
1	-0.059304000	0.431136000	2.513487000	1	0.728476000	3.423686000	-0.284779000
1	-0.539655000	2.149267000	2.469268000	1	2.183261000	4.459952000	-0.056113000

## Aducto 55

6	2.485390000	1.287539000	0.192824000
6	3.056471000	0.427975000	1.315744000
6	2.380911000	-1.858921000	0.779109000
6	1.032530000	-1.626453000	1.472837000
8	0.379241000	-0.518178000	0.900717000
8	3.309378000	-0.875567000	0.820610000
8	2.148659000	0.851861000	-0.899427000
8	2.649207000	-2.872027000	0.183899000
6	4.374521000	0.967038000	1.848424000
1	4.727241000	0.326745000	2.661268000
1	5.131588000	0.970342000	1.058807000
1	4.244366000	1.984118000	2.224090000
1	2.301571000	0.422454000	2.109639000
6	0.187593000	-2.887062000	1.455309000
1	0.665623000	-3.693284000	2.019428000
1	-0.788417000	-2.664017000	1.894852000
1	0.039982000	-3.251945000	0.432725000
1	1.234035000	-1.357178000	2.522365000
6	-2.821075000	-0.425689000	0.024617000
6	-1.634167000	1.875475000	-0.047438000

6	-3.897234000	-1.174557000	0.525764000
6	-2.691322000	0.929785000	0.409890000
6	-4.820424000	-0.612198000	1.390940000
1	-3.975557000	-2.210210000	0.209124000
6	-3.640558000	1.470453000	1.291877000
6	-4.695110000	0.722337000	1.783841000
1	-5.642845000	-1.217811000	1.763673000
1	-3.516496000	2.512743000	1.567496000
1	-5.415656000	1.169616000	2.461916000
83	-0.044519000	-0.483169000	-1.118072000
8	-0.662350000	1.450477000	-0.871718000
8	-1.999510000	-1.066125000	-0.824531000
8	-1.631535000	3.045247000	0.282822000
8	2.412740000	2.546880000	0.552189000
6	1.815840000	3.483276000	-0.369231000
1	2.131102000	3.253289000	-1.388022000
1	0.728476000	3.423686000	-0.284779000
1	2.183261000	4.459952000	-0.056113000

## Figura 29

### Aducto 56

6	0.916092000	1.784284000	-0.167155000
6	1.967022000	-0.571758000	-0.375079000
6	2.045658000	0.813930000	-0.096064000
6	3.293306000	1.364829000	0.241579000
1	3.322660000	2.432767000	0.433358000
6	4.437585000	0.592156000	0.318384000
6	4.352341000	-0.774791000	0.039592000
6	3.137977000	-1.344771000	-0.301299000
1	5.388246000	1.044037000	0.584804000
1	5.240752000	-1.399441000	0.090585000
1	3.052111000	-2.404063000	-0.523424000
8	1.090618000	2.982172000	-0.110325000
8	-0.340509000	1.316097000	-0.282205000
8	0.846302000	-1.212505000	-0.740662000
83	-1.041678000	-0.642924000	-0.091461000
8	-0.671958000	-0.841967000	1.873822000
1	0.222263000	-0.559142000	2.119000000
8	-2.754214000	1.163749000	0.547053000
1	-2.044073000	1.833001000	0.487492000
6	-3.792079000	1.524324000	-0.352998000
1	-4.273999000	2.454416000	-0.032611000
1	-4.534124000	0.723044000	-0.331213000
1	-3.423904000	1.648508000	-1.379969000

### Aducto 57

6	1.677049000	1.826121000	0.126211000
6	1.732322000	-0.673344000	-0.358519000
6	2.377612000	0.541758000	-0.022023000
6	3.773564000	0.578523000	0.114779000
1	4.231976000	1.537765000	0.337026000
6	4.541935000	-0.563076000	-0.022447000
6	3.906926000	-1.769218000	-0.331167000

### ET<sub>56→57</sub>

6	1.046110000	1.751219000	-0.169156000
6	1.953513000	-0.646439000	-0.270643000
6	2.124397000	0.754313000	-0.120961000
6	3.409128000	1.271328000	0.124175000
1	3.495102000	2.346304000	0.249922000
6	4.520221000	0.454759000	0.193777000
6	4.353576000	-0.924708000	0.029275000
6	3.098680000	-1.461307000	-0.192418000
1	5.503959000	0.877044000	0.373576000
1	5.214279000	-1.587004000	0.082112000
1	2.954965000	-2.531026000	-0.308106000
8	1.137320000	2.911352000	0.146031000
8	-0.157698000	1.286319000	-0.657840000
8	0.798788000	-1.268457000	-0.500204000
83	-1.157316000	-0.646781000	-0.070284000
8	-0.746883000	-0.438451000	1.880607000
1	-1.264642000	0.325338000	2.185969000
8	-2.241252000	1.297406000	0.300945000
1	-1.076614000	1.749239000	-0.243806000
6	-3.454597000	1.633179000	-0.325638000
1	-4.238656000	0.900106000	-0.086512000
1	-3.365584000	1.691906000	-1.422034000
1	-3.793945000	2.611484000	0.035707000

### INT58

6	2.356084000	0.725071000	-0.923654000
6	2.640394000	1.947065000	-0.074071000
6	4.431262000	0.761706000	0.973724000
6	3.506854000	-0.431895000	0.794195000
8	2.927223000	-0.410707000	-0.528016000
8	3.985255000	1.907359000	0.429907000
8	1.654107000	0.727944000	-1.913988000

6	2.533314000	-1.820870000	-0.499845000
1	5.619514000	-0.519560000	0.100758000
1	4.492212000	-2.677833000	-0.448265000
1	2.034405000	-2.748194000	-0.764696000
8	2.124980000	2.919167000	-0.117740000
8	0.410337000	1.687482000	0.625176000
8	0.433240000	-0.803552000	-0.643307000
83	-1.282578000	-0.290640000	0.448299000
8	-2.188525000	-1.657739000	-0.736992000
1	-1.567804000	-1.915608000	-1.436520000
8	-1.974714000	1.347072000	-0.548903000
6	-2.401432000	1.255876000	-1.890599000
1	-1.552679000	1.341584000	-2.585137000
1	-3.090061000	2.086571000	-2.085678000
1	-2.923611000	0.312881000	-2.097613000
1	-0.080269000	2.511450000	0.447044000

8	5.484453000	0.713051000	1.548743000
6	2.468021000	3.246209000	-0.825228000
1	2.750508000	4.074597000	-0.170562000
1	3.101597000	3.265856000	-1.716105000
1	1.422052000	3.368748000	-1.114762000
1	1.935796000	1.898536000	0.769345000
6	4.221538000	-1.748884000	0.964955000
1	4.669995000	-1.790332000	1.959779000
1	3.516968000	-2.577218000	0.853159000
1	5.019905000	-1.850844000	0.225187000
1	2.672169000	-0.344016000	1.503078000
6	-1.469688000	1.894896000	-0.743729000
6	-3.142017000	0.190842000	0.195021000
6	-2.686326000	1.516976000	-0.010646000
6	-3.423181000	2.591415000	0.518860000
1	-3.026963000	3.589446000	0.358459000
6	-4.609514000	2.396782000	1.198318000
6	-5.077662000	1.090385000	1.371944000
6	-4.356200000	0.014678000	0.887070000
1	-5.168253000	3.243003000	1.585460000
1	-6.011412000	0.911130000	1.899152000
1	-4.701473000	-1.004720000	1.029972000
8	-0.928680000	2.978135000	-0.691169000
8	-0.988380000	0.923493000	-1.567623000
8	-2.534139000	-0.929198000	-0.197621000
83	-0.527278000	-1.407380000	-0.522357000
8	-0.850854000	-2.950752000	0.756949000
1	-1.707185000	-2.835160000	1.196247000
8	0.263200000	-0.125210000	0.885114000
6	-0.169826000	-0.239714000	2.226033000
1	-1.135751000	0.261032000	2.380576000
1	0.570628000	0.249499000	2.871881000
1	-0.260868000	-1.287581000	2.541970000
1	-0.119562000	1.234479000	-1.912333000

ET<sub>INT58</sub>→INT59

6	1.988342000	0.538802000	-0.280334000
6	2.548944000	1.912243000	0.088097000
6	4.690235000	0.918455000	0.368377000
6	3.860365000	-0.193251000	1.001701000
8	2.757572000	-0.497476000	0.137063000
8	3.965159000	1.905614000	-0.187292000
8	1.348303000	0.340280000	-1.348701000
8	5.891619000	0.932671000	0.340780000
6	1.941007000	3.042194000	-0.700680000
1	2.455978000	3.975053000	-0.455344000
1	2.042423000	2.853288000	-1.772698000
1	0.881315000	3.151381000	-0.452291000
1	2.411815000	2.077685000	1.162725000
6	4.652607000	-1.462119000	1.200533000
1	5.508475000	-1.263705000	1.849325000
1	4.019394000	-2.228835000	1.655057000
1	5.026819000	-1.828362000	0.241112000
1	3.477491000	0.169205000	1.966996000
6	-1.866412000	1.859537000	-0.576748000
6	-3.217263000	-0.072001000	0.421036000
6	-3.058617000	1.289134000	0.065036000

INT59

6	1.179419000	1.059317000	0.255772000
6	1.879722000	2.315437000	-0.284052000
6	3.897243000	1.086157000	0.007136000
6	3.315753000	0.735222000	1.375625000
8	1.894993000	0.585983000	1.389499000
8	3.184270000	1.940898000	-0.743719000
8	1.115503000	0.127901000	-0.731449000
8	4.974157000	0.698670000	-0.363427000
6	1.165509000	2.954170000	-1.450232000
1	1.715852000	3.837778000	-1.785375000
1	1.106995000	2.242074000	-2.276570000
1	0.149963000	3.248549000	-1.172639000
1	1.992429000	3.030532000	0.542982000
6	3.943115000	-0.517020000	1.948809000
1	5.030302000	-0.417842000	1.964430000
1	3.580713000	-0.679862000	2.968211000
1	3.677143000	-1.385280000	1.339851000
1	3.562473000	1.597769000	2.018310000
6	-2.228747000	0.996635000	-1.565860000
6	-2.698738000	-0.330696000	0.572671000
6	-2.936903000	0.756169000	-0.304409000

6	-4.079521000	2.206826000	0.366049000
1	-3.906045000	3.246531000	0.105372000
6	-5.263437000	1.809207000	0.956377000
6	-5.433342000	0.459491000	1.279710000
6	-4.429698000	-0.457211000	1.023310000
1	-6.045258000	2.532659000	1.164793000
1	-6.356293000	0.121900000	1.744362000
1	-4.541252000	-1.503412000	1.290643000
8	-1.511526000	3.011159000	-0.513111000
8	-1.180286000	0.961337000	-1.351083000
8	-2.307867000	-1.041082000	0.294746000
83	-0.479550000	-1.316803000	-0.650892000
8	-0.074426000	-2.642402000	0.824959000
1	-0.661066000	-2.496737000	1.583660000
8	0.522390000	0.487143000	0.915577000
6	0.706362000	0.080983000	2.238041000
1	-0.271675000	-0.071153000	2.718942000
1	1.222779000	0.868068000	2.811856000
1	1.276613000	-0.856193000	2.320822000
1	-0.263807000	1.295544000	-1.517841000

6	-3.884721000	1.734067000	0.043659000
1	-4.024518000	2.559234000	-0.647889000
6	-4.616672000	1.652350000	1.212701000
6	-4.392716000	0.572009000	2.073583000
6	-3.450503000	-0.392291000	1.762842000
1	-5.352240000	2.412601000	1.456430000
1	-4.956397000	0.487397000	2.999532000
1	-3.257406000	-1.229296000	2.426445000
8	-2.275367000	2.014492000	-2.220316000
8	-1.479982000	-0.055323000	-2.028338000
8	-1.845683000	-1.322222000	0.362597000
83	0.026991000	-1.640381000	-0.487503000
8	0.873664000	-2.095822000	1.277258000
1	1.187344000	-1.284806000	1.714282000
8	-0.123479000	1.291489000	0.685247000
6	-0.327817000	2.172430000	1.777154000
1	-1.376611000	2.058014000	2.056684000
1	-0.150256000	3.216861000	1.490197000
1	0.312903000	1.906425000	2.623061000
1	-1.047208000	0.299243000	-2.826406000

ET<sub>INT59</sub>→INT60

INT60

6	1.149760000	1.115578000	0.251762000
6	1.877589000	2.347561000	-0.311571000
6	3.852395000	1.052222000	-0.056714000
6	3.295853000	0.775627000	1.339348000
8	1.873827000	0.637459000	1.379033000
8	3.148097000	1.909378000	-0.813761000
8	1.056399000	0.176888000	-0.728162000
8	4.899680000	0.607369000	-0.447676000
6	1.133908000	3.039623000	-1.444870000
1	0.915241000	4.082448000	-1.199717000
1	1.759429000	3.024259000	-2.340779000
1	0.189810000	2.540173000	-1.672453000
1	2.062502000	3.041367000	0.519534000
6	3.924074000	-0.450166000	1.964885000
1	5.011900000	-0.355866000	1.960756000
1	3.576011000	-0.559687000	2.996424000
1	3.645954000	-1.346325000	1.403900000
1	3.559121000	1.667847000	1.933677000
6	-2.287254000	0.867949000	-1.610180000
6	-2.668454000	-0.344540000	0.611833000
6	-2.958215000	0.681765000	-0.320893000
6	-3.929799000	1.649234000	-0.009600000
1	-4.107383000	2.429357000	-0.743462000
6	-4.639263000	1.610794000	1.175011000
6	-4.367172000	0.587089000	2.089746000
6	-3.399596000	-0.362980000	1.816342000
1	-5.394332000	2.360575000	1.389725000
1	-4.913206000	0.536320000	3.028667000
1	-3.168789000	-1.154834000	2.521957000
8	-2.367171000	1.848803000	-2.316526000
8	-1.532440000	-0.194699000	-2.038205000
8	-1.782865000	-1.316525000	0.449463000
83	0.060675000	-1.636078000	-0.457629000
8	0.948498000	-2.073717000	1.291653000
1	1.210344000	-1.254721000	1.746670000

6	1.863819000	0.972505000	-0.331056000
6	3.375031000	1.015702000	-0.065545000
6	3.041543000	-0.297552000	1.877620000
6	1.880517000	0.670229000	2.081848000
8	1.145079000	0.880196000	0.876826000
8	3.734096000	-0.111919000	0.736689000
8	1.544016000	-0.043629000	-1.156585000
8	3.373175000	-1.130803000	2.676303000
6	4.195388000	0.956547000	-1.330706000
1	5.260744000	0.976269000	-1.085295000
1	3.966947000	0.036683000	-1.873323000
1	3.958166000	1.811352000	-1.970220000
1	3.610647000	1.930862000	0.496342000
6	0.913318000	0.195995000	3.139985000
1	1.444376000	0.028452000	4.079259000
1	0.127696000	0.941504000	3.289820000
1	0.453560000	-0.742154000	2.824967000
1	2.326570000	1.629630000	2.398192000
6	-1.891162000	1.834009000	-0.554320000
6	-2.739759000	-0.281687000	0.578259000
6	-2.942624000	1.029004000	0.084317000
6	-4.185376000	1.656819000	0.259659000
1	-4.288967000	2.674619000	-0.104870000
6	-5.243382000	1.007102000	0.868343000
6	-5.051830000	-0.294249000	1.341165000
6	-3.825393000	-0.922021000	1.203255000
1	-6.202474000	1.502649000	0.981683000
1	-5.868107000	-0.822250000	1.827789000
1	-3.660945000	-1.924005000	1.587908000
8	-1.817510000	3.040495000	-0.534951000
8	-0.972054000	1.097719000	-1.243422000
8	-1.575916000	-0.935738000	0.576208000
83	-0.143905000	-1.267417000	-0.928099000
8	0.767522000	-2.311000000	0.535745000
1	0.158218000	-2.380657000	1.286756000

8	-0.139347000	1.382034000	0.690949000
6	-0.309316000	2.303283000	1.753633000
1	-1.355267000	2.218084000	2.053724000
1	-0.118024000	3.334132000	1.428191000
1	0.339580000	2.055103000	2.599271000
1	-1.133424000	0.122049000	-2.869402000

8	1.431663000	2.162875000	-1.000632000
6	1.493363000	3.384784000	-0.275897000
1	0.815027000	4.074585000	-0.779857000
1	2.509156000	3.797481000	-0.287782000
1	1.149726000	3.248702000	0.753814000
1	-0.157480000	1.663184000	-1.383961000

**ET<sub>INT60→61</sub>**

**Aducto 61**

6	1.968296000	1.208765000	-0.328237000
6	3.101038000	1.217305000	0.699368000
6	2.343744000	-0.692435000	1.933347000
6	1.005249000	0.041274000	1.972484000
8	0.658909000	0.424737000	0.652143000
8	3.315147000	-0.096005000	1.217665000
8	2.028464000	0.417755000	-1.309409000
8	2.554278000	-1.755129000	2.463663000
6	4.393892000	1.639870000	0.030899000
1	5.213229000	1.608795000	0.753858000
1	4.614446000	0.959467000	-0.795336000
1	4.305045000	2.656400000	-0.364575000
1	2.867073000	1.890145000	1.531586000
6	-0.089238000	-0.752999000	2.655862000
1	0.221117000	-1.005576000	3.673259000
1	-1.002613000	-0.153913000	2.694271000
1	-0.309694000	-1.678474000	2.120082000
1	1.161653000	0.968832000	2.547964000
6	-1.868410000	1.824702000	-0.572125000
6	-2.758407000	-0.462974000	0.189207000
6	-2.879675000	0.942440000	0.016793000
6	-4.036451000	1.601672000	0.478191000
1	-4.076597000	2.678976000	0.349334000
6	-5.084752000	0.918382000	1.057959000
6	-4.978490000	-0.470059000	1.208559000
6	-3.844180000	-1.137839000	0.792005000
1	-5.972373000	1.447517000	1.390195000
1	-5.790090000	-1.032161000	1.664374000
1	-3.742590000	-2.211102000	0.919500000
8	-1.796309000	3.022711000	-0.399352000
8	-0.973094000	1.217194000	-1.413558000
8	-1.721129000	-1.213832000	-0.128709000
83	0.188605000	-1.043889000	-1.017673000
8	0.963646000	-2.603044000	-0.007143000
1	1.300937000	-2.573932000	0.900133000
8	1.421934000	2.422667000	-0.631828000
6	1.199455000	3.386912000	0.395141000
1	0.543066000	4.137540000	-0.042562000
1	2.140326000	3.851660000	0.708544000
1	0.683901000	2.934172000	1.246521000
1	-0.258252000	1.877911000	-1.554755000

6	2.383961000	1.211564000	-0.507079000
6	3.076091000	1.093768000	0.847451000
6	2.095562000	-0.884820000	1.880764000
6	0.754558000	-0.150829000	1.931761000
8	0.402768000	0.245678000	0.631967000
8	3.131880000	-0.261789000	1.266179000
8	2.408618000	0.320215000	-1.331577000
8	2.273465000	-2.001542000	2.300238000
6	4.524035000	1.548450000	0.710332000
1	5.030215000	1.455693000	1.674622000
1	5.035305000	0.914389000	-0.019101000
1	4.585380000	2.588773000	0.375815000
1	2.558387000	1.697816000	1.597144000
6	-0.318472000	-0.949084000	2.650830000
1	-0.001529000	-1.196680000	3.668119000
1	-1.232037000	-0.349589000	2.694380000
1	-0.545080000	-1.879532000	2.124717000
1	0.914838000	0.776880000	2.508607000
6	-1.625091000	1.958051000	-0.626759000
6	-2.802626000	-0.250100000	-0.019467000
6	-2.688295000	1.166180000	0.004186000
6	-3.640554000	1.924307000	0.711463000
1	-3.507990000	3.001773000	0.719955000
6	-4.708409000	1.336503000	1.359153000
6	-4.833612000	-0.056840000	1.319952000
6	-3.900407000	-0.827370000	0.652419000
1	-5.436027000	1.945260000	1.886829000
1	-5.665845000	-0.543743000	1.822666000
1	-3.977380000	-1.909823000	0.625014000
8	-1.404491000	3.132089000	-0.410300000
8	-0.864779000	1.299310000	-1.553632000
8	-1.985254000	-1.091761000	-0.634654000
83	0.081226000	-1.081816000	-0.976516000
8	0.479346000	-2.810494000	-0.006037000
1	0.885441000	-2.812981000	0.874125000
8	1.848569000	2.387763000	-0.856982000
6	1.639121000	3.431918000	0.099947000
1	1.151410000	4.233781000	-0.451493000
1	2.588833000	3.787391000	0.510220000
1	0.962149000	3.095239000	0.887780000
1	-0.143975000	1.920147000	-1.779905000

**Aducto 62**

6	-5.219798000	0.930619000	0.118107000
6	-4.203245000	-0.136692000	0.494094000
6	-1.862340000	0.024814000	0.679945000

6	-0.685881000	0.897173000	1.084572000
8	0.498851000	0.184035000	0.972403000
8	-3.037470000	0.571774000	0.929008000
8	-5.056149000	2.119900000	0.197696000
8	-1.724066000	-1.081080000	0.168981000
6	-4.696943000	-1.065727000	1.590753000
1	-3.936813000	-1.823306000	1.799702000
1	-4.901658000	-0.502899000	2.506663000
1	-5.613628000	-1.566193000	1.269541000
1	-3.950537000	-0.713189000	-0.401895000
6	-0.691213000	2.200231000	0.280969000
1	-1.606554000	2.772024000	0.462686000
1	0.176128000	2.793498000	0.583031000
1	-0.611897000	1.971402000	-0.785221000
1	-0.842544000	1.138741000	2.148505000
6	3.447963000	-0.383016000	1.613163000
6	3.230602000	0.657645000	-0.722750000
6	3.710763000	0.657316000	0.611907000
6	4.516901000	1.717988000	1.060218000
1	4.851796000	1.683129000	2.092315000
6	4.881516000	2.758321000	0.227830000
6	4.429285000	2.750109000	-1.095625000
6	3.622071000	1.725576000	-1.555473000
1	5.510163000	3.563652000	0.594984000
1	4.706871000	3.555375000	-1.771711000
1	3.262353000	1.712087000	-2.580234000
8	3.795996000	-0.352225000	2.772700000
8	2.785109000	-1.492286000	1.152577000
8	2.472310000	-0.284372000	-1.269590000
83	0.704855000	-1.203824000	-0.545756000
8	-0.211109000	-0.154624000	-2.037727000
1	0.497907000	0.344213000	-2.473759000
8	-6.336510000	0.341391000	-0.328587000
6	-7.370140000	1.241410000	-0.730339000
1	-8.193301000	0.612020000	-1.067632000
1	-7.020869000	1.886024000	-1.540896000
1	-7.681764000	1.865803000	0.110849000
1	2.698416000	-2.049658000	1.946932000

### **Figura 30**

#### **Aducto 63**

6	1.631511000	1.675092000	0.210015000
6	1.598655000	-0.887597000	-0.245972000
6	2.254610000	0.318746000	0.084094000
6	3.639447000	0.278290000	0.315608000
1	4.114337000	1.221146000	0.567093000
6	4.371646000	-0.891777000	0.227484000
6	3.713373000	-2.076769000	-0.106518000
6	2.349042000	-2.070549000	-0.339360000
1	5.441486000	-0.885402000	0.412829000
1	4.265764000	-3.009722000	-0.185921000
1	1.820850000	-2.982324000	-0.603401000
8	2.298759000	2.646251000	0.497005000
8	0.320716000	1.810554000	-0.007926000
8	0.280077000	-1.024629000	-0.496791000

#### **ET<sub>63→64</sub>**

6	1.251491000	1.706866000	0.338337000
6	1.899038000	-0.707380000	-0.345584000
6	2.218724000	0.591654000	0.091911000
6	3.564049000	0.893217000	0.353526000
1	3.787164000	1.905227000	0.675459000
6	4.565092000	-0.054595000	0.221594000
6	4.231722000	-1.344443000	-0.193454000
6	2.913116000	-1.662915000	-0.480434000
1	5.596506000	0.205737000	0.439665000
1	5.003144000	-2.102086000	-0.304958000
1	2.637276000	-2.652733000	-0.832679000
8	1.641107000	2.832938000	0.557507000
8	-0.062127000	1.447664000	0.394139000
8	0.641865000	-1.079474000	-0.690052000

83	-1.201591000	0.428315000	-0.305850000
8	-1.531082000	0.347943000	1.687533000
1	-0.845931000	0.856607000	2.148245000
8	-2.102780000	-1.899249000	-0.153023000
1	-1.193421000	-2.255159000	-0.185228000
6	-2.754321000	-2.364538000	1.030806000
1	-2.776106000	-3.459186000	1.037747000
1	-3.779158000	-1.991314000	0.994320000
1	-2.265048000	-1.977117000	1.928527000

**Aducto 64**

6	1.164028000	1.636290000	-0.003187000
6	2.079101000	-0.787142000	0.210369000
6	2.247052000	0.591582000	0.022689000
6	3.551189000	1.071331000	-0.160822000
1	3.673659000	2.143572000	-0.274090000
6	4.642870000	0.216528000	-0.201134000
6	4.450565000	-1.154025000	-0.038447000
6	3.170952000	-1.650675000	0.174924000
1	5.640188000	0.616770000	-0.357926000
1	5.295828000	-1.836110000	-0.066879000
1	2.990365000	-2.710657000	0.324683000
8	1.437809000	2.791479000	0.242603000
8	-0.069544000	1.307751000	-0.371142000
8	0.841976000	-1.366081000	0.412990000
83	-1.352440000	-0.332467000	-0.434564000
8	-2.822887000	1.051541000	-0.375420000
1	-2.439568000	1.911563000	-0.138575000
8	-1.236105000	-0.631495000	1.609749000
1	0.426931000	-1.105970000	1.276624000
6	-1.772240000	0.338554000	2.487313000
1	-1.132602000	1.230702000	2.544002000
1	-1.837882000	-0.109139000	3.485018000
1	-2.775474000	0.653800000	2.175479000

**ET<sub>INT65</sub>→INT66**

6	1.988342000	0.538802000	-0.280334000
---	-------------	-------------	--------------

83	-1.394310000	0.098080000	-0.431791000
8	-2.561436000	0.684091000	1.118165000
1	-2.057162000	1.314767000	1.657349000
8	-1.112866000	-1.832724000	0.556612000
1	0.001827000	-1.753023000	0.061481000
6	-1.260591000	-1.987100000	1.961045000
1	-0.354984000	-1.665941000	2.491310000
1	-1.449125000	-3.043199000	2.177096000
1	-2.105125000	-1.381161000	2.301324000

**INT65**

6	2.849887000	0.567590000	-1.150736000
6	3.986878000	1.343172000	-0.515982000
6	4.942557000	-0.706807000	0.226819000
6	3.484496000	-1.093701000	0.424823000
8	2.709459000	-0.699768000	-0.731892000
8	5.133774000	0.498400000	-0.338420000
8	2.111762000	1.024310000	-1.990648000
8	5.868988000	-1.403132000	0.539702000
6	4.413030000	2.533777000	-1.340299000
1	5.223502000	3.061205000	-0.831358000
1	4.760031000	2.211953000	-2.325631000
1	3.567744000	3.212141000	-1.473776000
1	3.624929000	1.664243000	0.471873000
1	3.082748000	-0.532505000	1.281435000
6	-2.852418000	1.218326000	0.810170000
6	-3.711504000	-0.676394000	-0.708684000
6	-3.923441000	0.460997000	0.083900000
6	-5.235596000	0.918036000	0.252020000
1	-5.381608000	1.817680000	0.841851000
6	-6.312832000	0.240799000	-0.302693000
6	-6.087740000	-0.908947000	-1.057005000
6	-4.789018000	-1.357982000	-1.267539000
1	-7.323647000	0.606054000	-0.146504000
1	-6.921863000	-1.449807000	-1.495676000
1	-4.583860000	-2.233624000	-1.875838000
8	-1.842898000	0.495055000	1.304546000
8	-2.446429000	-1.157299000	-0.985135000
83	-0.286767000	-0.487460000	0.387421000
8	-0.580400000	0.430654000	-1.416413000
8	1.087583000	0.872573000	1.083173000
6	0.755139000	2.248828000	1.141022000
1	0.833776000	2.719803000	0.150398000
1	1.461362000	2.743273000	1.820392000
1	-0.261524000	2.414696000	1.516868000
1	0.256994000	0.693065000	-1.844904000
1	-1.975465000	-0.534107000	-1.598868000
6	3.314548000	-2.580955000	0.613546000
1	2.263409000	-2.830223000	0.786282000
1	3.669471000	-3.122344000	-0.267172000
1	3.902207000	-2.905603000	1.474755000
8	-2.966895000	2.399559000	1.048060000

**INT66**

6	2.232297000	0.222077000	0.304066000
---	-------------	-------------	-------------



6	2.548944000	1.912243000	0.088097000	6	2.714633000	1.674212000	0.140173000
6	4.690235000	0.918455000	0.368377000	6	4.754262000	0.888764000	-0.783645000
6	3.860365000	-0.193251000	1.001701000	6	4.629930000	-0.128000000	0.343831000
8	2.757572000	-0.497476000	0.137063000	8	3.311926000	-0.668365000	0.379042000
8	3.965159000	1.905614000	-0.187292000	8	3.713270000	1.730867000	-0.889745000
8	1.348303000	0.340280000	-1.348701000	8	1.389530000	-0.151590000	-0.685152000
8	5.891619000	0.932671000	0.340780000	8	5.691914000	0.959318000	-1.533694000
6	1.941007000	3.042194000	-0.700680000	6	1.612810000	2.627310000	-0.249920000
1	2.455978000	3.975053000	-0.455344000	1	1.995629000	3.651456000	-0.266590000
1	2.042423000	2.853288000	-1.772698000	1	1.242298000	2.370912000	-1.244409000
1	0.881315000	3.151381000	-0.452291000	1	0.773568000	2.563681000	0.446504000
1	2.411815000	2.077685000	1.162725000	1	3.179785000	1.994745000	1.083540000
6	4.652607000	-1.462119000	1.200533000	1	4.844684000	0.399384000	1.289732000
1	5.508475000	-1.263705000	1.849325000	6	-2.183705000	1.555020000	0.059408000
1	4.019394000	-2.228835000	1.655057000	6	-3.879053000	-0.369647000	-0.245623000
1	5.026819000	-1.828362000	0.241112000	6	-3.568116000	0.974266000	0.001709000
1	3.477491000	0.169205000	1.966996000	6	-4.622761000	1.859475000	0.255025000
6	-1.866412000	1.859537000	-0.576748000	1	-4.372820000	2.903825000	0.413464000
6	-3.217263000	-0.072001000	0.421036000	6	-5.937835000	1.419247000	0.313983000
6	-3.058617000	1.289134000	0.065036000	6	-6.223852000	0.072228000	0.100784000
6	-4.079521000	2.206826000	0.366049000	6	-5.195731000	-0.817134000	-0.189716000
1	-3.906045000	3.246531000	0.105372000	1	-6.737276000	2.122981000	0.526594000
6	-5.263437000	1.809207000	0.956377000	1	-7.248945000	-0.285354000	0.144465000
6	-5.433342000	0.459491000	1.279710000	1	-5.391713000	-1.865817000	-0.391070000
6	-4.429698000	-0.457211000	1.023310000	8	-1.214927000	0.785334000	0.549460000
1	-6.045258000	2.532659000	1.164793000	8	-2.910392000	-1.301394000	-0.567930000
1	-6.356293000	0.121900000	1.744362000	83	-0.372285000	-1.030965000	0.021120000
1	-4.541252000	-1.503412000	1.290643000	8	-0.869468000	-0.991855000	-1.969300000
8	-1.511526000	3.011159000	-0.513111000	8	1.459238000	0.098953000	1.508403000
8	-1.180286000	0.961337000	-1.351083000	6	2.138022000	0.035598000	2.747770000
8	-2.307867000	-1.041082000	0.294746000	1	2.605956000	0.995968000	2.997197000
83	-0.479550000	-1.316803000	-0.650892000	1	2.893766000	-0.756018000	2.742906000
8	-0.074426000	-2.642402000	0.824959000	1	1.379352000	-0.183361000	3.502065000
1	-0.661066000	-2.496737000	1.583660000	1	-0.251077000	-0.432549000	-2.463013000
8	0.522390000	0.487143000	0.915577000	1	-2.529088000	-1.105489000	-1.461181000
6	0.706362000	0.080983000	2.238041000	6	5.594577000	-1.278275000	0.175981000
1	-0.271675000	-0.071153000	2.718942000	1	5.487146000	-1.981218000	1.006993000
1	1.222779000	0.868068000	2.811856000	1	5.394331000	-1.801465000	-0.762525000
1	1.276613000	-0.856193000	2.320822000	1	6.619959000	-0.903180000	0.148719000
1	-0.263807000	1.295544000	-1.517841000	8	-1.993440000	2.722572000	-0.204751000

### ET<sub>INT66</sub>→INT67

6	1.970211000	0.543212000	-0.266724000
6	3.310462000	0.239089000	-0.959044000
6	4.449889000	0.355611000	1.113403000
6	3.540811000	1.564890000	1.303572000
8	2.199506000	1.212047000	0.974814000
8	4.237439000	-0.329264000	-0.021931000
8	1.277500000	-0.596388000	0.006380000
8	5.290412000	0.009355000	1.902176000
6	3.168615000	-0.730617000	-2.106517000
1	4.137692000	-0.886278000	-2.588517000
1	2.793216000	-1.687128000	-1.736616000
1	2.459877000	-0.331828000	-2.837054000
1	3.723794000	1.190475000	-1.322517000
1	3.889569000	2.365630000	0.630911000
6	-2.014925000	1.129556000	-2.177415000

### INT67

6	2.401713000	0.166768000	-0.912387000
6	3.797014000	-0.127220000	-0.315541000
6	3.311371000	1.047029000	1.685750000
6	2.538391000	1.948154000	0.728615000
8	1.703265000	1.094429000	-0.049211000
8	3.749918000	-0.097943000	1.120817000
8	1.590378000	-0.924789000	-0.978928000
8	3.469314000	1.261690000	2.858242000
6	4.339678000	-1.472036000	-0.729363000
1	5.333890000	-1.623410000	-0.300060000
1	3.674234000	-2.270440000	-0.393130000
1	4.410284000	-1.513459000	-1.819639000
1	4.469458000	0.668409000	-0.657018000
1	3.236541000	2.468250000	0.055627000
6	-2.045956000	1.125955000	-1.110907000

6	-3.924576000	-0.428147000	-1.412210000
6	-3.441110000	0.653963000	-2.161882000
6	-4.345904000	1.347859000	-2.974672000
1	-3.958482000	2.190494000	-3.538458000
6	-5.678323000	0.971261000	-3.062763000
6	-6.138416000	-0.111985000	-2.316113000
6	-5.263251000	-0.802743000	-1.486139000
1	-6.357307000	1.520676000	-3.708235000
1	-7.180586000	-0.414506000	-2.370364000
1	-5.600678000	-1.633262000	-0.873455000
8	-1.091996000	0.303091000	-1.702777000
8	-3.128393000	-1.106480000	-0.505792000
83	-0.782374000	-0.349267000	0.250100000
8	-0.893689000	-2.310908000	-0.303626000
8	1.188683000	1.335621000	-1.104306000
6	1.337840000	2.741934000	-1.034212000
1	2.382978000	3.051346000	-1.175064000
1	0.956816000	3.139933000	-0.090032000
1	0.747987000	3.136764000	-1.864302000
1	-0.068868000	-2.549702000	-0.754192000
1	-2.619625000	-1.848495000	-0.909364000
6	3.551293000	2.067009000	2.727812000
1	2.853175000	2.902426000	2.829591000
1	3.263125000	1.268258000	3.417076000
1	4.556441000	2.397786000	2.999220000
8	-1.728643000	2.193883000	-2.689309000

6	-3.509610000	-0.434780000	0.358546000
6	-3.300271000	0.747567000	-0.367947000
6	-4.354035000	1.668789000	-0.431435000
1	-4.179193000	2.574923000	-1.002447000
6	-5.566741000	1.435409000	0.199787000
6	-5.751873000	0.256944000	0.920065000
6	-4.722488000	-0.672822000	0.999171000
1	-6.364894000	2.168791000	0.132032000
1	-6.695086000	0.060621000	1.422390000
1	-4.833368000	-1.595774000	1.559945000
8	-1.022206000	0.287087000	-1.107129000
8	-2.520083000	-1.384660000	0.549748000
83	-0.037840000	-0.854238000	0.327001000
8	-0.605691000	-2.586051000	-0.602082000
8	2.666991000	0.739399000	-2.135228000
6	1.542253000	0.950446000	-2.984222000
1	0.773371000	1.553715000	-2.493986000
1	1.102986000	-0.003203000	-3.289536000
1	1.933748000	1.475817000	-3.857139000
1	-0.103197000	-2.677417000	-1.425933000
1	-2.347894000	-1.951321000	-0.238032000
6	1.673829000	2.952445000	1.452892000
1	1.101268000	3.538289000	0.729160000
1	0.982996000	2.446495000	2.134059000
1	2.299274000	3.620447000	2.049622000
8	-2.003555000	2.161477000	-1.744372000

**ET<sub>INT67→68</sub>**

6	2.456344000	1.075950000	0.106283000
6	3.753308000	0.275409000	0.108149000
6	2.885934000	-1.765321000	1.012387000
6	2.157567000	-0.849164000	1.992996000
8	1.440271000	0.107112000	1.254886000
8	3.492996000	-1.123180000	-0.021141000
8	1.683720000	1.014617000	-0.947871000
8	2.879394000	-2.967362000	1.042428000
6	4.631341000	0.673435000	-1.060256000
1	5.547844000	0.077650000	-1.053712000
1	4.100656000	0.503796000	-2.000870000
1	4.893149000	1.732595000	-0.986084000
1	4.270620000	0.470364000	1.054311000
1	2.909615000	-0.336520000	2.617694000
6	-2.112246000	1.468647000	0.715667000
6	-3.383884000	-0.464768000	-0.457650000
6	-3.289203000	0.557044000	0.498742000
6	-4.392014000	0.772359000	1.335886000
1	-4.312398000	1.579857000	2.056483000
6	-5.535261000	-0.008018000	1.250819000
6	-5.602254000	-1.029223000	0.304589000
6	-4.528908000	-1.252193000	-0.548526000
1	-6.371406000	0.178028000	1.918436000
1	-6.490902000	-1.649422000	0.225597000
1	-4.553656000	-2.033963000	-1.301322000
8	-0.949391000	1.185058000	0.157644000
8	-2.351254000	-0.788858000	-1.316253000
83	0.084389000	-0.396152000	-0.712091000

**Aducto 68**

6	-2.168622000	2.123091000	0.413138000
6	-3.514624000	1.431632000	0.246203000
6	-3.350395000	-0.982776000	0.558133000
6	-2.839392000	-1.119516000	-0.881472000
8	-1.636003000	-0.406373000	-1.016644000
8	-3.569721000	0.259463000	1.042811000
8	-1.307308000	1.819478000	1.210619000
8	-3.528533000	-1.925559000	1.285920000
6	-4.648826000	2.336328000	0.710108000
1	-5.606129000	1.827520000	0.566660000
1	-4.536803000	2.566022000	1.773977000
1	-4.648267000	3.268225000	0.139626000
1	-3.630724000	1.207205000	-0.817093000
1	-3.568768000	-0.643666000	-1.557209000
6	1.994748000	1.352779000	-0.771743000
6	3.362104000	-0.300191000	0.703849000
6	3.252890000	0.807926000	-0.148127000
6	4.427857000	1.507813000	-0.458282000
1	4.331145000	2.380716000	-1.095155000
6	5.665193000	1.107040000	0.023068000
6	5.752962000	-0.009281000	0.852445000
6	4.600965000	-0.705131000	1.194711000
1	6.558039000	1.663982000	-0.245388000
1	6.714810000	-0.334613000	1.239122000
1	4.632493000	-1.570464000	1.849477000
8	0.939060000	0.582399000	-0.971933000
8	2.276403000	-1.068638000	1.069058000
83	0.145888000	-1.218568000	-0.315797000

8	-0.493446000	0.359889000	-2.554235000	8	-0.131706000	-0.632646000	1.612154000
8	2.662248000	2.252964000	0.683520000	8	-2.100558000	3.161547000	-0.404842000
6	1.600433000	3.214133000	0.598438000	6	-0.886047000	3.927471000	-0.365768000
1	0.667502000	2.792076000	0.977035000	1	-0.059536000	3.348808000	-0.785592000
1	1.466693000	3.534639000	-0.437495000	1	-0.655144000	4.212115000	0.663439000
1	1.928384000	4.051557000	1.214144000	1	-1.086983000	4.810387000	-0.972446000
1	-0.138288000	1.252200000	-2.677597000	1	-0.686657000	0.177459000	1.659965000
1	-2.119797000	-0.080790000	-1.975020000	1	1.637605000	-0.610481000	1.679131000
6	1.226161000	-1.631066000	2.899637000	6	-2.757998000	-2.587714000	-1.272125000
1	0.699199000	-0.937974000	3.560407000	1	-2.322118000	-2.673938000	-2.272896000
1	0.491552000	-2.190814000	2.311683000	1	-2.161530000	-3.165523000	-0.556138000
1	1.787118000	-2.351748000	3.500601000	1	-3.751542000	-3.045332000	-1.281507000
8	-2.237547000	2.467980000	1.395558000	8	1.981678000	2.508567000	-1.152352000

### Aducto 69

6	-4.821601000	0.879447000	0.247758000
6	-4.314251000	0.413126000	-1.112103000
6	-2.412440000	-0.719362000	-0.346585000
6	-1.721541000	-2.055898000	-0.132944000
8	-0.529744000	-1.895871000	0.555170000
8	-3.595149000	-0.808426000	-0.933238000
8	-4.742323000	0.248372000	1.270780000
8	-1.905831000	0.351707000	-0.033270000
6	-5.447824000	0.130989000	-2.080220000
1	-5.043863000	-0.210497000	-3.037070000
1	-6.109755000	-0.644235000	-1.682606000
1	-6.026919000	1.042803000	-2.244954000
1	-3.636198000	1.176443000	-1.506666000
1	-1.551247000	-2.460950000	-1.148075000
6	3.512416000	-1.304933000	-0.088174000
6	3.588364000	1.277543000	-0.471018000
6	4.177710000	0.052633000	-0.120581000
6	5.536315000	0.061813000	0.225329000
1	5.988602000	-0.896624000	0.458736000
6	6.275288000	1.234431000	0.271820000
6	5.663332000	2.443568000	-0.053398000
6	4.327816000	2.459094000	-0.431372000
1	7.322893000	1.206445000	0.557198000
1	6.226718000	3.372402000	-0.025361000
1	3.827336000	3.380923000	-0.711732000
8	2.206141000	-1.397404000	0.071942000
8	2.263539000	1.420013000	-0.820064000
83	0.534558000	-0.137750000	0.376753000
8	0.445263000	-0.170613000	-1.696832000
8	-5.383828000	2.085381000	0.132295000
6	-5.911905000	2.624001000	1.346161000
1	-5.120419000	2.723786000	2.092962000
1	-6.696565000	1.974663000	1.742595000
1	-6.317555000	3.600302000	1.082452000
1	0.756058000	-1.059841000	-1.935178000
1	1.953114000	0.821805000	-1.545221000
6	-2.634794000	-3.014656000	0.627710000
1	-2.090891000	-3.948131000	0.792152000
1	-2.901505000	-2.589522000	1.599826000
1	-3.550090000	-3.222364000	0.066642000
8	4.204516000	-2.298781000	-0.186841000

**Figura 31****Aducto 70**

6	2.135259000	1.848288000	-1.182150000
6	3.249741000	1.941005000	-0.086576000
6	4.167640000	0.698379000	0.005904000
1	1.151423000	1.867216000	-0.708296000
1	2.264526000	2.753418000	-1.777768000
83	1.656925000	-1.219468000	0.168058000
8	3.624180000	-0.471406000	0.276120000
8	1.509793000	-0.439009000	-1.739048000
8	0.991847000	0.449435000	1.180725000
8	5.365158000	0.849043000	-0.117865000
8	4.066684000	3.031900000	-0.397748000
1	4.973968000	2.663680000	-0.412854000
6	2.635798000	2.215685000	1.313781000
6	1.906264000	1.069477000	1.975489000
1	1.947650000	3.063590000	1.202745000
1	3.441238000	2.530265000	1.981570000
8	2.094957000	0.726399000	3.114622000
6	2.179548000	0.675935000	-2.145965000
8	2.695227000	0.715817000	-3.230180000
8	-0.699256000	-1.206039000	-0.494557000
1	-0.591287000	-0.744945000	-1.346116000
6	-1.771290000	-0.600053000	0.253363000
1	-1.817823000	-1.161175000	1.190766000
1	-1.505986000	0.434500000	0.497752000
6	-3.084061000	-0.687725000	-0.498359000
1	-2.991471000	-0.155506000	-1.456990000
1	-3.288673000	-1.738747000	-0.738932000
6	-4.239984000	-0.093455000	0.303172000
1	-4.325258000	-0.620745000	1.264376000
1	-4.015847000	0.954506000	0.549109000
6	-5.575928000	-0.165570000	-0.430429000
1	-5.493811000	0.364251000	-1.390703000
1	-5.797949000	-1.213541000	-0.679190000
6	-6.732441000	0.419921000	0.373972000
1	-6.808423000	-0.107255000	1.336536000
1	-6.510308000	1.468814000	0.620008000
6	-8.073510000	0.344361000	-0.349018000
1	-8.000472000	0.873823000	-1.310659000
1	-8.295334000	-0.704280000	-0.597218000
6	-9.230107000	0.925474000	0.459021000
1	-9.300303000	0.396946000	1.420179000
1	-9.008597000	1.973505000	0.705117000
6	-10.566628000	0.842943000	-0.267996000
1	-11.378400000	1.265032000	0.334333000
1	-10.535787000	1.392311000	-1.216638000
1	-10.828361000	-0.196956000	-0.497773000

**Aducto 71**

6	-1.475171000	1.360424000	1.541272000
6	-2.111476000	2.225485000	0.441210000

**ET<sub>70→71</sub>**

6	1.001251000	1.933217000	-0.511975000
6	2.253456000	2.227730000	0.377672000
6	3.513864000	1.445619000	-0.062418000
1	0.287626000	1.299274000	0.019888000
1	0.544783000	2.910302000	-0.686388000
83	1.868918000	-1.323000000	-0.141048000
8	3.415272000	0.143619000	-0.213423000
8	1.150353000	-0.042907000	-1.941562000
8	1.177394000	-0.340131000	1.528313000
8	4.549987000	2.057508000	-0.216914000
8	2.544482000	3.586541000	0.272237000
1	3.503271000	3.617159000	0.073622000
6	1.971214000	1.904023000	1.873948000
6	2.034789000	0.437753000	2.240119000
1	0.983796000	2.308089000	2.128925000
1	2.719909000	2.432450000	2.467818000
8	2.766089000	-0.015386000	3.081511000
6	1.359021000	1.334108000	-1.851978000
8	1.838793000	1.922007000	-2.772915000
8	-0.243010000	-1.354057000	-0.663002000
1	0.186665000	-0.421972000	-1.531062000
6	-1.375972000	-1.312528000	0.193975000
1	-1.589961000	-2.335611000	0.533463000
1	-1.157396000	-0.706426000	1.082248000
6	-2.577617000	-0.753742000	-0.548410000
1	-2.347156000	0.267430000	-0.885978000
1	-2.749519000	-1.352969000	-1.452011000
6	-3.833361000	-0.734685000	0.319083000
1	-4.070548000	-1.759277000	0.640507000
1	-3.633516000	-0.165907000	1.239082000
6	-5.044481000	-0.134777000	-0.388885000
1	-4.806168000	0.889494000	-0.711195000
1	-5.248145000	-0.702622000	-1.308413000
6	-6.297944000	-0.111045000	0.480563000
1	-6.541470000	-1.136521000	0.795733000
1	-6.087624000	0.447616000	1.404682000
6	-7.507934000	0.504198000	-0.215260000
1	-7.264210000	1.529543000	-0.531142000
1	-7.721311000	-0.053904000	-1.139089000
6	-8.759959000	0.531471000	0.656563000
1	-9.005051000	-0.493285000	0.969429000
1	-8.544645000	1.086931000	1.580244000
6	-9.961814000	1.152818000	-0.044326000
1	-10.845815000	1.159056000	0.602661000
1	-9.756327000	2.189472000	-0.337321000
1	-10.219347000	0.598153000	-0.954698000

**INT72**

6	-4.670309000	3.355256000	1.095951000
6	-3.323387000	2.705202000	1.362795000

6	-2.637914000	1.369146000	-0.716465000	6	-3.560456000	1.395100000	-0.592660000
1	-0.580717000	0.861048000	1.155003000	6	-5.035877000	1.416089000	-0.253570000
1	-1.168683000	2.030423000	2.347917000	8	-5.435802000	2.720411000	0.185672000
83	-2.099347000	-1.434002000	-0.369261000	8	-2.783776000	2.211612000	0.107895000
8	-1.776378000	0.468274000	-1.190965000	8	-5.047101000	4.363648000	1.626399000
8	-2.868115000	-0.653230000	1.352024000	8	-3.073169000	0.685676000	-1.455022000
8	-3.765553000	1.523429000	-1.134175000	6	-2.318507000	3.660142000	1.953138000
8	-3.182733000	2.940961000	0.986879000	1	-1.378160000	3.136827000	2.145067000
1	-3.921088000	2.820493000	0.361586000	1	-2.141052000	4.504317000	1.281119000
6	-1.092685000	3.256648000	-0.112831000	1	-2.707788000	4.051221000	2.895587000
1	-0.751113000	3.847963000	0.743078000	1	-3.455224000	1.821703000	2.002229000
1	-1.629411000	3.918808000	-0.796564000	6	-5.908478000	1.037358000	-1.428523000
6	-2.404083000	0.336016000	2.166003000	1	-5.637413000	0.041229000	-1.784614000
8	-2.743471000	0.363428000	3.316521000	1	-6.956131000	1.036576000	-1.118549000
8	-0.215957000	-1.632917000	0.295959000	1	-5.781889000	1.750228000	-2.247852000
6	0.907461000	-1.294994000	-0.517138000	1	-5.164737000	0.700920000	0.571031000
1	1.077945000	-2.080870000	-1.271236000	6	-2.396260000	-0.935379000	0.987398000
1	0.736287000	-0.347505000	-1.043625000	6	-2.507758000	-2.322858000	0.397746000
6	0.117045000	2.678601000	-0.797353000	6	-1.271223000	-3.147657000	-0.008848000
8	1.005048000	2.057150000	-0.255844000	1	-3.175085000	-2.246456000	-0.472066000
8	0.121691000	2.944722000	-2.112786000	83	-0.390555000	0.244988000	-0.966087000
1	0.927926000	2.532785000	-2.470347000	8	-0.653188000	-1.611992000	-1.864701000
6	2.128110000	-1.159540000	0.371601000	8	-1.264308000	-0.248894000	0.825945000
1	1.915955000	-0.399191000	1.132899000	8	-3.339406000	-0.444077000	1.578676000
1	2.292535000	-2.108729000	0.898415000	1	-3.047140000	-2.912929000	1.140710000
6	3.371658000	-0.762190000	-0.418105000	8	-1.707583000	-4.485853000	0.013276000
1	3.552975000	-1.492698000	-1.221278000	1	-1.345705000	-4.876561000	-0.806060000
1	3.186313000	0.204271000	-0.907624000	6	-0.034981000	-3.025665000	0.906461000
6	4.619911000	-0.654183000	0.452485000	1	0.703741000	-3.752393000	0.556569000
1	4.438502000	0.076210000	1.253995000	6	-0.815678000	-2.858598000	-1.458042000
1	4.799613000	-1.617141000	0.952880000	8	-0.630682000	-3.796377000	-2.206693000
6	5.867385000	-0.249757000	-0.327093000	8	1.363618000	-0.179056000	-0.028710000
1	6.046582000	-0.979085000	-1.131347000	6	2.569577000	-0.072867000	-0.762635000
1	5.687006000	0.713876000	-0.826372000	1	2.797105000	-1.033152000	-1.250725000
6	7.116515000	-0.140962000	0.541796000	1	2.498896000	0.679748000	-1.573446000
1	7.295940000	-1.103490000	1.043760000	1	0.426771000	-2.031659000	0.862566000
1	6.939047000	0.589776000	1.344796000	6	-0.363567000	-3.304643000	2.346872000
6	8.366131000	0.260657000	-0.236368000	8	0.530719000	-4.127522000	2.918870000
1	8.541745000	-0.469153000	-1.039371000	8	-1.293301000	-2.832436000	2.961235000
1	8.187015000	1.223377000	-0.735711000	1	0.249544000	-4.219469000	3.846429000
6	9.607914000	0.363993000	0.640809000	6	3.703144000	0.314361000	0.169936000
1	9.831135000	-0.594676000	1.124456000	1	3.452943000	1.270983000	0.647761000
1	9.470117000	1.108495000	1.434231000	1	3.754184000	-0.431682000	0.973602000
1	10.489144000	0.656611000	0.059275000	6	5.047595000	0.415421000	-0.543451000
				1	5.278738000	-0.544096000	-1.028992000
				1	4.979506000	1.156764000	-1.353937000
				6	6.194757000	0.796165000	0.387804000
				1	5.961183000	1.751403000	0.880624000
				1	6.271291000	0.050917000	1.192894000
				6	7.538539000	0.910941000	-0.325234000
				1	7.770896000	-0.044119000	-0.819326000
				1	7.459582000	1.656501000	-1.130543000
				6	8.688098000	1.291468000	0.602492000
				1	8.454621000	2.244400000	1.100529000
				1	8.771671000	0.543862000	1.405349000
				6	10.030605000	1.413576000	-0.112360000
				1	10.262798000	0.461511000	-0.610116000
				1	9.946393000	2.161399000	-0.913523000
				6	11.172748000	1.793203000	0.822121000

1	12.123189000	1.875327000	0.283482000
1	10.981562000	2.757118000	1.309093000
1	11.302094000	1.044753000	1.613261000

ET<sub>INT72</sub>→<sub>INT73</sub>

6	2.835643000	3.791797000	-0.449058000
6	1.426079000	4.016952000	-0.978730000
6	0.638284000	2.877049000	0.974618000
6	1.926883000	3.183379000	1.697912000
8	3.029345000	3.392791000	0.815007000
8	0.354177000	3.703980000	-0.078433000
8	3.777350000	3.981160000	-1.174391000
8	-0.347467000	2.476526000	1.636028000
6	1.251328000	5.456618000	-1.429559000
1	0.265429000	5.587882000	-1.884858000
1	1.335557000	6.144685000	-0.582256000
1	2.022092000	5.702333000	-2.163295000
1	1.343384000	3.339077000	-1.834421000
6	1.746178000	4.390988000	2.604316000
1	0.969605000	4.184075000	3.345499000
1	2.686744000	4.607521000	3.118244000
1	1.450872000	5.271992000	2.025114000
1	2.191066000	2.306533000	2.292798000
6	-2.245080000	-1.438414000	-1.708587000
6	-2.009356000	-2.456567000	-0.592437000
6	-2.824712000	-2.178743000	0.719823000
1	-0.958588000	-2.469317000	-0.294138000
83	-1.448664000	1.280308000	-0.323012000
8	-1.370640000	-0.319923000	1.163236000
8	-1.486489000	-0.331729000	-1.673955000
8	-3.061418000	-1.636651000	-2.577489000
1	-2.300249000	-3.442158000	-0.965143000
8	-2.287103000	-2.871135000	1.801650000
1	-2.508821000	-3.807924000	1.638232000
6	-4.319000000	-2.451814000	0.520243000
1	-4.891608000	-2.042575000	1.361715000
6	-2.565511000	-0.699257000	0.887583000
8	-3.386680000	0.142507000	0.440230000
8	1.122763000	1.409981000	-0.146034000
6	1.755758000	0.322876000	0.487733000
1	1.209585000	0.018650000	1.394902000
1	2.762689000	0.649204000	0.797208000
1	-4.692304000	-1.961323000	-0.383487000
6	-4.619537000	-3.923067000	0.439016000
8	-3.847484000	-4.821577000	0.718514000
8	-5.867715000	-4.157716000	0.032901000
1	-5.982443000	-5.124929000	0.027983000
6	1.893602000	-0.861987000	-0.458306000
1	0.896695000	-1.125693000	-0.828899000
1	2.465673000	-0.535492000	-1.336026000
6	2.575948000	-2.067168000	0.213553000
1	1.904117000	-2.935499000	0.203726000
1	2.750678000	-1.848887000	1.277854000
6	3.903476000	-2.459966000	-0.430293000
1	4.581405000	-1.593532000	-0.421802000
1	3.734369000	-2.700789000	-1.490044000
6	4.577443000	-3.641921000	0.257786000

INT73

6	-4.929621000	2.036367000	0.371547000
6	-4.680790000	0.686654000	-0.298972000
6	-2.432020000	0.875895000	0.472372000
6	-2.867286000	1.785252000	1.617379000
8	-4.012424000	2.549041000	1.211051000
8	-3.507715000	0.012522000	0.152547000
8	-5.923534000	2.664289000	0.113952000
8	-1.392720000	0.088596000	0.845557000
6	-5.863804000	-0.240969000	-0.094115000
1	-5.712816000	-1.167901000	-0.655115000
1	-5.982033000	-0.491363000	0.964656000
1	-6.774251000	0.248266000	-0.446411000
1	-4.569030000	0.921166000	-1.365548000
6	-3.161818000	1.015812000	2.888585000
1	-2.251658000	0.528422000	3.246561000
1	-3.529358000	1.703688000	3.655156000
1	-3.916881000	0.244834000	2.709506000
1	-2.090193000	2.529827000	1.809048000
6	2.122525000	-1.025909000	-0.589879000
6	2.213528000	-1.727434000	0.759933000
6	1.847160000	-3.246747000	0.744228000
1	1.540411000	-1.261276000	1.483916000
83	-1.057216000	-1.213086000	-0.742730000
8	-0.436072000	-2.576287000	0.746936000
8	0.910905000	-0.621192000	-1.011610000
8	3.104743000	-0.815753000	-1.260357000
1	3.245929000	-1.631633000	1.105646000
8	1.715192000	-3.731963000	2.047041000
1	2.625080000	-3.762799000	2.399265000
6	2.841688000	-4.063959000	-0.085446000
1	2.451140000	-5.079003000	-0.229085000
6	0.483409000	-3.234175000	0.073330000
8	0.325664000	-3.550930000	-1.102581000
8	-2.171460000	1.544819000	-0.747692000
6	-1.412498000	2.761491000	-0.740815000
1	-1.930045000	3.506239000	-0.122102000
1	-1.475394000	3.109618000	-1.776758000
1	2.975597000	-3.639341000	-1.084243000
6	4.183285000	-4.181742000	0.582145000
8	4.421990000	-3.922730000	1.747669000
8	5.122558000	-4.636150000	-0.249369000
1	5.944384000	-4.699524000	0.269378000
6	0.041099000	2.601252000	-0.330351000
1	0.104137000	2.249193000	0.707054000
1	0.502048000	1.817558000	-0.943819000
6	0.819664000	3.905065000	-0.483853000
1	0.353685000	4.693873000	0.125620000
1	0.758107000	4.249718000	-1.526740000
6	2.286241000	3.758344000	-0.088180000
1	2.743952000	2.959423000	-0.689109000
1	2.346632000	3.422604000	0.957588000
6	3.090946000	5.043933000	-0.251645000

1	4.749895000	-3.395754000	1.316263000	1	3.030218000	5.380975000	-1.297140000
1	3.890167000	-4.501305000	0.256542000	1	2.631911000	5.841842000	0.351182000
6	5.898231000	-4.053911000	-0.385416000	6	4.556235000	4.891552000	0.144132000
1	6.588947000	-3.197619000	-0.382028000	1	5.014768000	4.095028000	-0.460190000
1	5.727093000	-4.299769000	-1.444096000	1	4.617863000	4.551316000	1.188676000
6	6.563588000	-5.240510000	0.305193000	6	5.366287000	6.174806000	-0.014853000
1	6.735192000	-4.993706000	1.362463000	1	5.303356000	6.514946000	-1.058244000
1	5.871466000	-6.094437000	0.302282000	1	4.908150000	6.969522000	0.590902000
6	7.880603000	-5.648720000	-0.343919000	6	6.828615000	6.010242000	0.380740000
1	7.732942000	-5.932069000	-1.393091000	1	6.922566000	5.704323000	1.429714000
1	8.603096000	-4.823851000	-0.324515000	1	7.319398000	5.243697000	-0.230918000
1	8.336165000	-6.502261000	0.170295000	1	7.387117000	6.944426000	0.255305000

### ET<sub>INT73</sub>→INT74

6	0.877556000	-4.292084000	1.206169000
6	-0.234875000	-3.327546000	1.611872000
6	0.160661000	-2.221646000	-0.477422000
6	0.763369000	-3.484867000	-1.098685000
8	1.325099000	-4.307130000	-0.060760000
8	-0.799721000	-2.661892000	0.481264000
8	1.371951000	-5.022003000	2.025856000
8	-0.527466000	-1.475142000	-1.374293000
6	-1.346995000	-4.048950000	2.345034000
1	-2.086672000	-3.327345000	2.704900000
1	-1.842099000	-4.772861000	1.689720000
1	-0.925201000	-4.581362000	3.199869000
1	0.228124000	-2.578071000	2.263098000
6	-0.223265000	-4.291816000	-1.915743000
1	-0.544413000	-3.717170000	-2.788416000
1	0.249654000	-5.217609000	-2.255045000
1	-1.103213000	-4.550346000	-1.317657000
1	1.618513000	-3.205166000	-1.720878000
6	-1.508640000	1.454433000	1.518110000
6	-0.971350000	2.417323000	0.465581000
6	-2.060816000	2.996766000	-0.497350000
1	-0.234857000	1.925559000	-0.174115000
83	-2.320182000	-0.848823000	-0.488012000
8	-2.012810000	0.914168000	-1.658941000
8	-1.621673000	0.157577000	1.177724000
8	-1.797463000	1.830137000	2.628810000
1	-0.503297000	3.253714000	0.991331000
8	-1.465653000	3.624818000	-1.592298000
1	-1.076335000	4.444728000	-1.233361000
6	-3.041885000	3.910176000	0.242551000
1	-3.897048000	4.135206000	-0.406721000
6	-2.757548000	1.727120000	-0.954179000
8	-3.819739000	1.356349000	-0.447788000
8	1.102333000	-1.501310000	0.251115000
6	2.067577000	-0.778451000	-0.504692000
1	1.567161000	-0.252384000	-1.326944000
1	2.808913000	-1.469483000	-0.935120000
1	-3.447350000	3.420973000	1.132424000
6	-2.416274000	5.216563000	0.642757000
8	-1.353561000	5.650141000	0.235979000
8	-3.174346000	5.895442000	1.505730000
1	-2.704719000	6.728183000	1.691343000
6	2.756256000	0.198764000	0.427656000

### INT74

6	4.655447000	1.886285000	1.436550000
6	3.832063000	0.608167000	1.568130000
6	2.442016000	1.474840000	-0.190155000
6	3.551131000	2.407773000	-0.691709000
8	4.462610000	2.698563000	0.383318000
8	3.106816000	0.339925000	0.367634000
8	5.455171000	2.184051000	2.285521000
8	1.663102000	0.981650000	-1.181601000
6	4.700671000	-0.591633000	1.880206000
1	4.069366000	-1.469912000	2.045528000
1	5.397137000	-0.795659000	1.060343000
1	5.277371000	-0.389961000	2.785046000
1	3.113622000	0.778622000	2.377343000
6	4.323832000	1.862214000	-1.873635000
1	3.664254000	1.762164000	-2.739673000
1	5.141414000	2.542804000	-2.126947000
1	4.752272000	0.882641000	-1.636227000
1	3.110843000	3.376787000	-0.946319000
6	-0.245086000	-1.974369000	1.517749000
6	-1.587459000	-1.380374000	1.105121000
6	-2.188323000	-1.977658000	-0.211036000
1	-1.491932000	-0.306469000	0.939316000
83	1.522451000	-1.105405000	-0.934852000
8	-0.535981000	-0.804508000	-1.485150000
8	0.857573000	-1.391002000	1.007649000
8	-0.166762000	-2.892910000	2.297417000
1	-2.297170000	-1.562232000	1.916723000
8	-3.174294000	-1.136864000	-0.732891000
1	-3.927341000	-1.218965000	-0.116894000
6	-2.690095000	-3.408678000	0.004216000
1	-2.904497000	-3.878653000	-0.963561000
6	-0.977484000	-1.978726000	-1.125774000
8	-0.286484000	-2.994564000	-1.263369000
8	1.733459000	2.059192000	0.852865000
6	0.716807000	2.989164000	0.469364000
1	0.893242000	3.347987000	-0.552388000
1	0.814065000	3.843191000	1.149248000
1	-1.924933000	-4.024161000	0.486017000
6	-3.949142000	-3.458142000	0.823587000
8	-4.651700000	-2.504864000	1.106811000
8	-4.248468000	-4.699061000	1.212418000
1	-5.081058000	-4.638855000	1.714113000
6	-0.660957000	2.363209000	0.570633000

1	1.996170000	0.862094000	0.855696000	1	-0.698698000	1.505752000	-0.110607000
1	3.178445000	-0.365543000	1.268764000	1	-0.791983000	1.979637000	1.591808000
6	3.859871000	0.997168000	-0.290159000	6	-1.785343000	3.334935000	0.228799000
1	3.629555000	2.069351000	-0.257946000	1	-1.650454000	3.701664000	-0.799478000
1	3.877449000	0.734809000	-1.358721000	1	-1.730641000	4.220151000	0.880138000
6	5.251321000	0.766320000	0.294124000	6	-3.165175000	2.694107000	0.355883000
1	5.482166000	-0.309114000	0.265244000	1	-3.316923000	2.370825000	1.396791000
1	5.245400000	1.045142000	1.357952000	1	-3.196751000	1.779610000	-0.253994000
6	6.349097000	1.540617000	-0.427220000	6	-4.304232000	3.622479000	-0.052955000
1	6.358328000	1.254814000	-1.489734000	1	-4.266958000	4.538489000	0.555694000
1	6.110604000	2.614451000	-0.405350000	1	-4.154034000	3.944038000	-1.094294000
6	7.736781000	1.320081000	0.167096000	6	-5.682590000	2.983016000	0.081881000
1	7.975680000	0.246325000	0.146912000	1	-5.835523000	2.662394000	1.123288000
1	7.727622000	1.607352000	1.229076000	1	-5.717896000	2.066131000	-0.525078000
6	8.837075000	2.093684000	-0.553322000	6	-6.824767000	3.905843000	-0.332613000
1	8.847149000	1.804974000	-1.613858000	1	-6.788635000	4.821473000	0.274609000
1	8.597039000	3.166137000	-0.533630000	1	-6.671047000	4.226130000	-1.372812000
6	10.217997000	1.868465000	0.050456000	6	-8.196604000	3.256528000	-0.196176000
1	10.244948000	2.179190000	1.101878000	1	-8.271290000	2.357351000	-0.819576000
1	10.497843000	0.808726000	0.013201000	1	-8.390039000	2.955284000	0.840504000
1	10.988503000	2.435083000	-0.483927000	1	-8.997828000	3.939624000	-0.499317000

#### ET<sub>INT74→75</sub>

6	-1.159348000	-3.991364000	1.383788000
6	-1.518229000	-2.517163000	1.582251000
6	-0.490439000	-2.456547000	-1.052398000
6	-1.179881000	-3.815474000	-1.076987000
8	-1.009181000	-4.522589000	0.154387000
8	-1.360224000	-1.796041000	0.382770000
8	-1.027932000	-4.702135000	2.345829000
8	-0.837757000	-1.531031000	-1.865197000
6	-2.929564000	-2.415361000	2.149837000
1	-3.176178000	-1.368134000	2.343171000
1	-3.666443000	-2.835336000	1.454866000
1	-2.982828000	-2.980176000	3.083995000
1	-0.804774000	-2.142076000	2.326629000
6	-2.631623000	-3.765445000	-1.502287000
1	-2.712952000	-3.330101000	-2.502051000
1	-3.040405000	-4.779156000	-1.526227000
1	-3.234161000	-3.172882000	-0.806913000
1	-0.620286000	-4.424792000	-1.796230000
6	-2.335301000	1.797367000	1.948304000
6	-0.872510000	2.243554000	2.027032000
6	-0.385912000	3.051264000	0.800684000
1	-0.211766000	1.376289000	2.102882000
83	-2.173686000	-0.093612000	-0.658047000
8	-0.362510000	1.035677000	-0.493454000
8	-2.578055000	0.662063000	1.290848000
8	-3.208666000	2.432090000	2.494412000
1	-0.756969000	2.869404000	2.915555000
8	1.010322000	3.086901000	0.865745000
1	1.285841000	3.627387000	0.101678000
6	-0.999713000	4.450731000	0.768940000
1	-2.090570000	4.419001000	0.821740000
6	-0.908888000	2.214184000	-0.361731000
8	-1.959343000	2.494158000	-0.951429000

#### Aducto 75

6	-2.785107000	-2.367100000	2.052259000
6	-2.216845000	-0.962897000	1.799762000
6	-2.283456000	-2.286852000	-1.022344000
6	-3.515395000	-2.843817000	-0.314385000
8	-3.311070000	-3.136924000	1.062682000
8	-2.910679000	-0.321690000	0.759614000
8	-2.731557000	-2.861883000	3.147357000
8	-2.303724000	-1.362834000	-1.830148000
6	-2.274703000	-0.147030000	3.082330000
1	-1.850940000	0.842928000	2.892777000
1	-3.314169000	-0.022956000	3.400186000
1	-1.723733000	-0.640977000	3.885135000
1	-1.161353000	-1.123589000	1.524000000
6	-4.807866000	-2.100475000	-0.580437000
1	-4.950716000	-1.971537000	-1.657639000
1	-5.640158000	-2.691994000	-0.188815000
1	-4.803856000	-1.126574000	-0.091443000
1	-3.612883000	-3.850209000	-0.746983000
6	-0.468398000	3.096137000	0.979219000
6	0.754412000	2.241574000	1.324079000
6	1.565359000	1.765484000	0.075720000
1	0.457055000	1.336950000	1.858855000
83	-2.190852000	0.956467000	-0.650218000
8	-0.191414000	0.217121000	-0.383879000
8	-1.604161000	2.438282000	0.725582000
8	-0.398590000	4.303582000	0.964689000
1	1.415878000	2.839592000	1.956798000
8	2.415438000	0.701821000	0.399827000
1	3.131197000	1.104320000	0.929486000
6	2.306103000	2.929240000	-0.587763000
1	2.673518000	2.625445000	-1.575805000
6	0.455003000	1.264802000	-0.826386000
8	0.003640000	1.951518000	-1.745165000



8	0.769466000	-2.599799000	-0.660799000	8	-1.219407000	-2.999545000	-0.727653000
6	1.628312000	-1.445174000	-0.735977000	6	0.037877000	-2.726933000	-1.396284000
1	1.244913000	-0.674635000	-0.060678000	1	-0.020106000	-1.746883000	-1.869452000
1	1.590030000	-1.048236000	-1.755046000	1	0.137237000	-3.496610000	-2.169460000
1	-0.644404000	5.003853000	1.647678000	1	1.634013000	3.776620000	-0.751012000
6	-0.558870000	5.200030000	-0.456263000	6	3.488972000	3.387704000	0.218371000
8	0.420873000	4.916590000	-1.121030000	8	3.993966000	2.781373000	1.146270000
8	-1.336551000	6.245067000	-0.740007000	8	3.966620000	4.557505000	-0.207470000
1	-0.952689000	6.669587000	-1.527982000	1	4.735195000	4.765533000	0.353466000
6	3.021551000	-1.889625000	-0.350430000	6	1.156604000	-2.802744000	-0.381781000
1	3.000015000	-2.302073000	0.666635000	1	0.981542000	-2.048843000	0.393974000
1	3.335198000	-2.705891000	-1.014299000	1	1.145802000	-3.788228000	0.101385000
6	4.021938000	-0.739321000	-0.428175000	6	2.513582000	-2.541448000	-1.029779000
1	4.038587000	-0.338104000	-1.452044000	1	2.684300000	-3.256811000	-1.848295000
1	3.686029000	0.086020000	0.215958000	1	2.508191000	-1.539373000	-1.479593000
6	5.433862000	-1.155432000	-0.027130000	6	3.663837000	-2.623904000	-0.031859000
1	5.420176000	-1.541695000	1.002526000	1	3.468947000	-1.919650000	0.788266000
1	5.759287000	-1.993566000	-0.660885000	1	3.689118000	-3.627522000	0.417756000
6	6.450360000	-0.022424000	-0.128951000	6	5.020559000	-2.310315000	-0.654058000
1	6.125291000	0.816907000	0.503361000	1	5.207007000	-2.996631000	-1.493737000
1	6.463354000	0.362208000	-1.159611000	1	4.990855000	-1.299369000	-1.086789000
6	7.861881000	-0.439984000	0.271323000	6	6.176799000	-2.400978000	0.336872000
1	7.850764000	-0.818666000	1.304262000	1	5.990993000	-1.714741000	1.176499000
1	8.183611000	-1.284541000	-0.356312000	1	6.205132000	-3.410737000	0.772974000
6	8.884742000	0.686827000	0.160061000	6	7.534853000	-2.082520000	-0.281470000
1	8.562982000	1.530423000	0.786856000	1	7.720653000	-2.769268000	-1.119378000
1	8.896325000	1.063731000	-0.872379000	1	7.505737000	-1.073836000	-0.717380000
6	10.290338000	0.257693000	0.562833000	6	8.682108000	-2.173575000	0.717388000
1	10.313914000	-0.093388000	1.601571000	1	8.537149000	-1.474649000	1.549989000
1	11.004700000	1.083617000	0.474395000	1	9.644135000	-1.938406000	0.248787000
1	10.649526000	-0.562791000	-0.070111000	1	8.756700000	-3.181520000	1.143157000

## Aducto 76

6	-0.246131000	-1.014273000	-0.888946000
6	-1.468812000	-1.037755000	-1.785923000
6	2.683206000	-1.442585000	-0.768420000
6	1.584975000	-2.185940000	-0.013948000
8	0.398130000	-2.160093000	-0.813539000
8	-1.987811000	0.252961000	-1.923977000
8	0.084329000	-0.014530000	-0.256531000
8	2.563531000	-0.980404000	-1.875511000
6	-1.137107000	-1.600727000	-3.162500000
1	-2.037708000	-1.563674000	-3.780465000
1	-0.357323000	-1.000988000	-3.640833000
1	-0.795170000	-2.636576000	-3.089145000
1	-2.191901000	-1.698367000	-1.275403000
6	1.929554000	-3.642487000	0.230387000
1	2.834972000	-3.708179000	0.838212000
1	1.109573000	-4.135279000	0.759525000
1	2.098927000	-4.162716000	-0.717189000
1	1.394147000	-1.660039000	0.926896000
6	-5.015552000	1.459402000	-0.446726000
6	-4.909556000	-0.055792000	-0.430874000
6	-4.685248000	-0.658031000	0.981306000
1	-4.078927000	-0.374772000	-1.064430000
83	-1.858259000	1.526169000	-0.319417000

8	-2.383969000	0.028377000	1.018061000
8	-3.859921000	2.131231000	-0.484780000
8	-6.079523000	2.033177000	-0.398880000
1	-5.836865000	-0.467927000	-0.838353000
8	-4.246802000	-1.992224000	0.865807000
1	-5.037183000	-2.488813000	0.577357000
6	-5.950100000	-0.538218000	1.837509000
1	-5.712074000	-0.778921000	2.880482000
6	-3.551687000	0.124575000	1.662360000
8	-3.714949000	0.784232000	2.660894000
8	3.789093000	-1.392296000	-0.026814000
6	4.914056000	-0.727089000	-0.630829000
1	4.627598000	0.305436000	-0.858359000
1	5.145683000	-1.222939000	-1.579734000
1	-6.323900000	0.490194000	1.837282000
6	-7.050390000	-1.456590000	1.391121000
8	-6.927235000	-2.408926000	0.640327000
8	-8.228636000	-1.139194000	1.933410000
1	-8.867048000	-1.797775000	1.606396000
6	6.071840000	-0.793826000	0.339937000
1	5.781447000	-0.309685000	1.281242000
1	6.280850000	-1.845311000	0.576613000
6	7.323612000	-0.128768000	-0.226513000
1	7.598879000	-0.613700000	-1.174395000
1	7.103014000	0.919857000	-0.473754000
6	8.511827000	-0.181661000	0.729129000
1	8.241271000	0.311110000	1.674279000
1	8.727214000	-1.229781000	0.983581000
6	9.769283000	0.468657000	0.160379000
1	10.036865000	-0.025195000	-0.785463000
1	9.552770000	1.516351000	-0.095830000
6	10.961607000	0.417762000	1.110515000
1	10.697379000	0.916017000	2.055079000
1	11.176135000	-0.629503000	1.370792000
6	12.221057000	1.061222000	0.537460000
1	12.483828000	0.562417000	-0.406003000
1	12.006090000	2.107329000	0.277548000
6	13.407192000	1.005705000	1.492395000
1	14.296040000	1.475487000	1.057294000
1	13.182834000	1.524287000	2.432264000
1	13.666421000	-0.030362000	1.741494000

### **Figura 32**

Aducto 77

6	2.247078000	-0.729975000	-0.118885000
6	2.460203000	0.130155000	-1.349173000
6	4.275042000	1.199564000	-0.243959000
6	3.366610000	1.037300000	0.964212000
8	2.843976000	-0.317586000	0.980471000
8	3.811233000	0.619939000	-1.367655000
8	1.585521000	-1.761010000	-0.111547000
8	5.327726000	1.776500000	-0.227354000
6	2.208751000	-0.609577000	-2.640705000
1	2.391347000	0.062661000	-3.482974000

ET<sub>77</sub>→INT<sub>78</sub>

6	-1.783667000	-0.176288000	-0.312180000
6	-3.269171000	-0.178218000	0.067994000
6	-3.295480000	2.194009000	-0.093098000
6	-1.879615000	2.049610000	0.449135000
8	-1.219040000	1.037646000	-0.331790000
8	-3.883689000	1.023151000	-0.420382000
8	-1.312187000	-1.035086000	-1.130036000
8	-3.859470000	3.240045000	-0.258740000
6	-4.018450000	-1.348630000	-0.518132000
1	-5.076295000	-1.274987000	-0.253369000

1	2.874204000	-1.473165000	-2.725215000
1	1.171200000	-0.953883000	-2.666580000
1	1.779078000	0.988268000	-1.249708000
6	4.084146000	1.267944000	2.268922000
1	4.480246000	2.285626000	2.285019000
1	3.391840000	1.138416000	3.104514000
1	4.921019000	0.573103000	2.378413000
1	2.501525000	1.709263000	0.856432000
6	-2.944264000	0.762068000	0.266411000
6	-0.492354000	1.569391000	0.267716000
6	-4.292895000	1.107232000	0.074253000
6	-1.953209000	1.754826000	0.062839000
6	-4.658427000	2.384398000	-0.313296000
1	-5.034778000	0.332165000	0.240291000
6	-2.355467000	3.042161000	-0.333828000
6	-3.685443000	3.365615000	-0.525715000
1	-5.710463000	2.618720000	-0.455273000
1	-1.572309000	3.780269000	-0.474562000
1	-3.968400000	4.368372000	-0.830719000
83	-0.914646000	-1.489317000	0.279546000
8	-0.022563000	0.367200000	0.601989000
8	-2.702338000	-0.500294000	0.648673000
8	0.299867000	2.490773000	0.143168000
8	-1.048172000	-1.293272000	-1.726538000
1	-1.629525000	-0.561135000	-1.984320000

1	-3.916684000	-1.360711000	-1.605792000
1	-3.615304000	-2.282699000	-0.119073000
1	-3.342989000	-0.186139000	1.160416000
6	-1.072142000	3.318577000	0.352934000
1	-1.582678000	4.114160000	0.900225000
1	-0.082096000	3.153157000	0.784176000
1	-0.970543000	3.626828000	-0.690776000
1	-1.924402000	1.711541000	1.495903000
6	2.198471000	0.690330000	-0.833601000
6	1.554526000	0.400531000	1.575377000
6	2.866307000	1.429095000	-1.820097000
6	2.240542000	1.151718000	0.500204000
6	3.542346000	2.595382000	-1.494099000
1	2.819847000	1.070310000	-2.843574000
6	2.893164000	2.351972000	0.801285000
6	3.558035000	3.070055000	-0.180325000
1	4.052350000	3.149832000	-2.277788000
1	2.878164000	2.694193000	1.832536000
1	4.080345000	3.988654000	0.068887000
83	0.531275000	-1.771471000	-0.064412000
8	1.665648000	-0.926296000	1.493215000
8	1.498992000	-0.381265000	-1.245316000
8	0.898554000	0.938375000	2.456907000
8	-1.034602000	-0.935978000	1.191268000
1	-0.658432000	-0.345664000	1.881021000

### INT78

### ET<sub>INT78</sub>→INT79

6	1.214974000	0.788048000	-1.014418000
6	2.544238000	1.106818000	-1.705181000
6	3.484363000	0.957336000	0.471260000
6	2.288031000	1.811368000	0.890127000
8	1.088316000	1.532706000	0.159716000
8	3.613830000	0.706691000	-0.842989000
8	1.208915000	-0.576993000	-0.739805000
8	4.323360000	0.584086000	1.248483000
6	2.735571000	0.399815000	-3.024524000
1	3.702433000	0.673559000	-3.456080000
1	2.708603000	-0.682102000	-2.873641000
1	1.940549000	0.686672000	-3.717596000
1	2.574691000	2.196680000	-1.841433000
6	1.999274000	1.696495000	2.369885000
1	2.875846000	2.004558000	2.943889000
1	1.145352000	2.325705000	2.632087000
1	1.751147000	0.665557000	2.633031000
1	2.577988000	2.848071000	0.649087000
6	-2.482658000	0.137242000	-0.577840000
6	-1.451092000	0.613516000	1.762818000
6	-3.314834000	0.595494000	-1.609104000
6	-2.265427000	0.956500000	0.554643000
6	-3.923912000	1.837053000	-1.535174000
1	-3.454278000	-0.054912000	-2.466637000
6	-2.898647000	2.210657000	0.599146000
6	-3.714066000	2.658601000	-0.424965000
1	-4.561093000	2.169395000	-2.350526000
1	-2.726332000	2.813510000	1.484811000
1	-4.188282000	3.633131000	-0.360872000
83	-0.234089000	-1.692038000	0.163241000

6	1.520167000	0.759124000	0.998059000
6	2.229234000	2.113837000	0.892074000
6	3.640920000	1.137460000	-0.745787000
6	3.731050000	0.003019000	0.272641000
8	2.469497000	-0.305080000	0.869625000
8	2.902621000	2.192598000	-0.370607000
8	0.573297000	0.664424000	0.029846000
8	4.223191000	1.128499000	-1.798379000
6	1.275013000	3.280407000	0.971028000
1	1.826038000	4.220368000	0.879565000
1	0.542127000	3.210147000	0.164034000
1	0.747760000	3.263027000	1.928146000
1	2.977491000	2.169960000	1.697522000
6	4.292174000	-1.260622000	-0.337904000
1	5.296329000	-1.075723000	-0.725226000
1	4.336642000	-2.050365000	0.417376000
1	3.667774000	-1.593831000	-1.172261000
1	4.410503000	0.356950000	1.066932000
6	-2.483081000	0.291698000	-1.044131000
6	-2.515140000	-0.602249000	1.398936000
6	-3.039980000	1.174278000	-1.977535000
6	-2.955015000	0.297920000	0.287860000
6	-4.040799000	2.059385000	-1.611937000
1	-2.654800000	1.140908000	-2.991887000
6	-3.970800000	1.205654000	0.626304000
6	-4.511799000	2.081840000	-0.298123000
1	-4.453323000	2.737306000	-2.354780000
1	-4.324811000	1.183807000	1.651837000
1	-5.296663000	2.772112000	-0.004008000
83	-0.092030000	-1.267448000	-0.299888000

8	-0.708265000	-0.510070000	1.763906000
8	-1.956698000	-1.093677000	-0.753586000
8	-1.457995000	1.313377000	2.749136000
8	0.168928000	1.153294000	-1.842073000
1	-0.455282000	1.670374000	-1.307506000

8	-1.439511000	-1.399318000	1.222503000
8	-1.537103000	-0.550609000	-1.529533000
8	-3.111699000	-0.655443000	2.448973000
8	0.911251000	0.581591000	2.235699000
1	1.599456000	0.359702000	2.879558000

**INT79**

**ET<sub>INT79→80</sub>**

6	1.347599000	1.349422000	0.074487000
6	2.456126000	1.955407000	-0.806276000
6	3.935567000	0.146144000	-0.392001000
6	3.293887000	0.195977000	0.991206000
8	1.881804000	0.195744000	0.784678000
8	3.330358000	0.930189000	-1.305445000
8	0.297532000	0.834293000	-0.648470000
8	4.851597000	-0.571806000	-0.694309000
6	1.906965000	2.709370000	-1.991839000
1	2.726431000	3.147735000	-2.567719000
1	1.330309000	2.037952000	-2.631950000
1	1.248042000	3.507436000	-1.639633000
1	3.038180000	2.630413000	-0.167878000
6	3.671227000	-0.989724000	1.846131000
1	4.750839000	-0.995765000	2.012551000
1	3.156372000	-0.933553000	2.808756000
1	3.409204000	-1.927596000	1.346727000
1	3.568209000	1.130540000	1.502427000
6	-2.916434000	-0.312754000	-0.590918000
6	-1.727202000	0.519295000	1.520765000
6	-4.074382000	-0.292086000	-1.379713000
6	-2.881982000	0.460772000	0.591903000
6	-5.167430000	0.479716000	-1.019763000
1	-4.077700000	-0.889187000	-2.286325000
6	-3.987707000	1.261687000	0.913339000
6	-5.130180000	1.268546000	0.132179000
1	-6.052837000	0.476258000	-1.650370000
1	-3.918106000	1.870162000	1.809814000
1	-5.981690000	1.881721000	0.410557000
83	-0.046717000	-1.146792000	-0.175498000
8	-0.914479000	-0.550027000	1.584569000
8	-1.899083000	-1.068255000	-1.049953000
8	-1.514633000	1.483433000	2.235922000
8	0.984222000	2.331540000	0.947430000
1	0.185349000	2.056073000	1.447039000

6	1.416086000	1.011530000	0.936617000
6	2.756008000	0.727283000	1.567848000
6	3.948311000	0.454824000	-0.585759000
6	2.914957000	-0.515763000	-1.181154000
8	1.902104000	-0.842267000	-0.291421000
8	3.827192000	0.965680000	0.670062000
8	0.354772000	0.449709000	1.371653000
8	4.922778000	0.767602000	-1.217803000
6	2.975983000	1.659864000	2.752135000
1	3.942987000	1.434781000	3.209606000
1	2.981049000	2.700581000	2.416404000
1	2.188179000	1.523057000	3.499292000
1	2.744354000	-0.314614000	1.894081000
6	2.419149000	0.038591000	-2.516001000
1	1.788900000	-0.710332000	-3.007203000
1	1.820952000	0.940932000	-2.369211000
1	3.268060000	0.269313000	-3.164143000
1	3.516232000	-1.415942000	-1.397021000
6	-3.120980000	-0.176180000	0.234327000
6	-1.397876000	1.246783000	-0.904192000
6	-4.454053000	-0.335590000	0.650989000
6	-2.781881000	0.993474000	-0.486191000
6	-5.407699000	0.626067000	0.362151000
1	-4.705274000	-1.231510000	1.210234000
6	-3.750848000	1.977459000	-0.725157000
6	-5.063546000	1.793827000	-0.327520000
1	-6.433088000	0.473642000	0.689654000
1	-3.443818000	2.880765000	-1.244039000
1	-5.812865000	2.549972000	-0.540001000
83	-0.169667000	-1.288083000	0.099624000
8	-0.628825000	0.225457000	-1.254041000
8	-2.238252000	-1.110648000	0.570998000
8	-0.922219000	2.387221000	-0.927391000
8	1.408709000	1.985664000	0.103406000
1	0.494941000	2.169902000	-0.338683000

**Aducto 80**

**Aducto 81**

6	2.083892000	1.591122000	-0.158468000
6	3.011847000	1.318646000	1.012011000
6	2.881823000	-1.107231000	0.984126000
6	1.500166000	-1.063217000	1.667635000
8	0.575510000	-0.264702000	0.966162000
8	3.596635000	0.037960000	0.862331000
8	2.013937000	0.849961000	-1.137043000
8	3.375292000	-2.132691000	0.589542000
6	4.144597000	2.328759000	1.089958000
1	4.771328000	2.109257000	1.958177000
1	4.764000000	2.272421000	0.190260000

6	-4.885978000	1.321113000	-0.076749000
6	-4.082720000	0.039412000	-0.217216000
6	-1.917240000	-0.414291000	0.597433000
6	-0.953724000	-0.263087000	1.758565000
8	0.239645000	-0.926838000	1.513250000
8	-3.120133000	0.066218000	0.842878000
8	-4.698107000	2.186602000	0.735909000
8	-1.598439000	-0.928658000	-0.470321000
6	-4.933759000	-1.215551000	-0.120949000
1	-4.302788000	-2.098591000	-0.254057000
1	-5.425470000	-1.272781000	0.854752000

1	3.740856000	3.339920000	1.187153000	1	-5.697204000	-1.209319000	-0.902569000
1	2.391719000	1.375818000	1.914547000	1	-3.553871000	0.064131000	-1.176030000
6	0.986554000	-2.471802000	1.906663000	6	-0.740215000	1.221283000	2.068114000
1	1.646183000	-3.030065000	2.577006000	1	-1.686866000	1.712595000	2.312883000
1	-0.013197000	-2.413884000	2.345738000	1	-0.058305000	1.300008000	2.918363000
1	0.935707000	-3.036800000	0.968326000	1	-0.280826000	1.730043000	1.214958000
1	1.639403000	-0.570706000	2.643592000	1	-1.450339000	-0.732543000	2.623659000
6	-2.768448000	-0.523520000	0.153893000	6	1.675658000	1.414988000	-0.802474000
6	-1.685204000	1.766693000	-0.335659000	6	3.404045000	0.001561000	0.542284000
6	-3.842000000	-1.209064000	0.744428000	6	1.300606000	2.693976000	-1.245684000
6	-2.731451000	0.888446000	0.240775000	6	2.818673000	1.279232000	0.018769000
6	-4.847735000	-0.529150000	1.409066000	6	2.020315000	3.820351000	-0.883866000
1	-3.850295000	-2.291512000	0.661355000	1	0.422373000	2.763593000	-1.880722000
6	-3.760269000	1.550497000	0.931566000	6	3.523487000	2.441440000	0.369957000
6	-4.812010000	0.864259000	1.509603000	6	3.142841000	3.699300000	-0.063009000
1	-5.665541000	-1.088662000	1.856354000	1	1.702446000	4.796795000	-1.241125000
1	-3.698635000	2.632605000	0.986995000	1	4.397837000	2.304031000	0.998054000
1	-5.597473000	1.401930000	2.031766000	1	3.713707000	4.576050000	0.227961000
83	0.045474000	-0.681221000	-0.987845000	83	0.862772000	-1.452242000	-0.372989000
8	-0.704009000	1.238390000	-1.093230000	8	2.807816000	-1.155040000	0.234252000
8	-1.859895000	-1.282785000	-0.477073000	8	0.876128000	0.412286000	-1.225082000
8	-1.672159000	2.971915000	-0.177211000	8	4.425685000	0.001983000	1.194275000
8	1.372979000	2.675549000	0.010136000	8	-5.845989000	1.363116000	-1.015205000
1	0.604731000	2.665651000	-0.612636000	1	-6.315528000	2.206339000	-0.888721000

### Figura 33

#### Aducto 82

83	-1.502647000	0.148617000	-0.353718000
8	-3.018127000	1.677598000	0.015058000
6	-3.883337000	1.355032000	-0.888568000
8	-2.651760000	-1.192012000	0.803130000
6	-3.291747000	-2.282876000	0.358713000
8	-0.882748000	0.810840000	1.632128000
6	-0.194402000	1.857903000	1.312077000
8	-3.652421000	0.408724000	-1.666275000
8	-4.033001000	-2.903533000	1.082710000
8	-0.019304000	2.155186000	0.115978000
6	-3.005427000	-2.701217000	-1.069713000
6	0.344909000	2.692862000	2.435367000
6	-5.156945000	2.143032000	-0.934642000
1	-5.681704000	1.963461000	-1.873555000
1	-3.383453000	-1.944621000	-1.766876000
1	0.702511000	2.058733000	3.250105000
1	-0.472302000	3.306471000	2.830323000
1	1.138095000	3.348863000	2.074707000
1	-3.497675000	-3.652382000	-1.276845000
1	-1.925429000	-2.818865000	-1.227917000
1	-5.792355000	1.823988000	-0.101117000
1	-4.948767000	3.207473000	-0.802251000
6	1.248680000	-1.616048000	1.239645000
1	1.189170000	-0.916223000	2.083076000
1	1.560283000	-2.596203000	1.626139000
8	-0.035550000	-1.746235000	0.627545000
1	-0.707491000	-1.924878000	1.308913000
6	2.237687000	-1.121623000	0.203966000

#### ET<sub>82→83</sub>

83	-2.173965000	-0.037657000	-0.157811000
8	-2.495086000	-0.321983000	2.239198000
6	-1.390291000	0.244240000	2.397612000
8	-1.088016000	-1.903642000	0.228044000
6	-1.975155000	-2.754177000	-0.179817000
8	-1.495682000	2.180684000	-1.075978000
6	-0.722300000	3.173186000	-0.660375000
8	-0.736297000	0.660983000	1.368458000
8	-3.046177000	-2.351684000	-0.668787000
8	0.423406000	3.328289000	-1.038877000
6	-1.656500000	-4.209671000	-0.016109000
6	-1.394468000	4.103229000	0.322380000
6	-0.779956000	0.445793000	3.749284000
1	-0.364133000	1.453397000	3.827690000
1	-2.395227000	-4.820703000	-0.535163000
1	-1.550866000	3.572457000	1.268777000
1	-2.376216000	4.411775000	-0.049562000
1	-0.767897000	4.977805000	0.503220000
1	-1.662550000	-4.455805000	1.050987000
1	-0.651580000	-4.417902000	-0.393244000
1	-1.518259000	0.268180000	4.531722000
1	0.048611000	-0.261187000	3.865987000
6	0.570430000	-0.455577000	-1.989400000
1	0.460523000	-1.539979000	-1.887647000
1	0.859801000	-0.241232000	-3.025980000
8	-0.730122000	0.114947000	-1.811567000
1	-0.826177000	1.238545000	-1.706947000
6	1.602622000	0.081090000	-1.016039000

1	2.206582000	-1.796254000	-0.662148000
1	1.923682000	-0.129631000	-0.151271000
6	3.659870000	-1.039926000	0.750668000
1	3.676517000	-0.386299000	1.635202000
1	3.975552000	-2.033776000	1.099798000
6	4.664010000	-0.522690000	-0.275022000
1	4.348335000	0.471921000	-0.622122000
1	4.645387000	-1.173756000	-1.161312000
6	6.089027000	-0.442156000	0.263379000
1	6.404578000	-1.437798000	0.608848000
1	6.106069000	0.206052000	1.152168000
6	7.093962000	0.078820000	-0.759277000
1	7.077631000	-0.568545000	-1.648784000
1	6.779032000	1.074720000	-1.104772000
6	8.519892000	0.160210000	-0.222441000
1	8.535027000	0.806389000	0.666622000
1	8.834098000	-0.835342000	0.121422000
6	9.515551000	0.683181000	-1.250607000
1	9.546581000	0.036295000	-2.135657000
1	10.529699000	0.733104000	-0.839368000
1	9.242965000	1.690362000	-1.588179000

1	1.629183000	1.175665000	-1.091860000
1	1.286358000	-0.160139000	0.006640000
6	2.986344000	-0.504022000	-1.284937000
1	2.943576000	-1.602383000	-1.227465000
1	3.295435000	-0.263928000	-2.313187000
6	4.044157000	0.008676000	-0.312048000
1	3.734951000	-0.229345000	0.716338000
1	4.085354000	1.105676000	-0.369532000
6	5.433190000	-0.567114000	-0.568545000
1	5.742120000	-0.328073000	-1.597097000
1	5.388814000	-1.665286000	-0.513545000
6	6.489950000	-0.056243000	0.405968000
1	6.536578000	1.041436000	0.349493000
1	6.180582000	-0.292408000	1.435239000
6	7.880010000	-0.632723000	0.154372000
1	7.832142000	-1.729512000	0.210383000
1	8.189098000	-0.395271000	-0.873394000
6	8.926897000	-0.116417000	1.134049000
1	9.017066000	0.975067000	1.076537000
1	9.915219000	-0.543253000	0.930343000
1	8.660795000	-0.370437000	2.167314000

### Aducto 83

83	2.180966000	-0.016477000	-0.709791000
8	0.207275000	-0.257995000	-1.075353000
8	2.802280000	-2.366859000	-0.096707000
6	2.435370000	-2.057128000	1.051877000
8	1.746150000	1.864111000	0.358492000
6	2.910075000	2.067759000	0.883939000
8	1.966787000	-0.874151000	1.282787000
8	3.836614000	1.258126000	0.695175000
6	2.521939000	-3.000071000	2.213633000
6	3.076839000	3.300356000	1.723034000
1	2.816809000	-3.993556000	1.875634000
1	2.462019000	3.201474000	2.623748000
1	2.715326000	4.176177000	1.177038000
1	4.121775000	3.430395000	2.005868000
1	1.558321000	-3.041314000	2.728876000
1	3.258296000	-2.618484000	2.928361000
6	-0.807051000	-0.099361000	-0.102827000
1	-0.745538000	-0.900969000	0.649696000
1	-0.685716000	0.853329000	0.433782000
6	-2.161349000	-0.141049000	-0.789366000
1	-2.202620000	0.666791000	-1.532118000
1	-2.241457000	-1.083560000	-1.347380000
6	-3.322156000	-0.011535000	0.191997000
1	-3.268307000	-0.823188000	0.932838000
1	-3.219778000	0.924775000	0.760567000
6	-4.688947000	-0.040448000	-0.485523000
1	-4.746632000	0.775452000	-1.220940000
1	-4.789432000	-0.973071000	-1.060110000
6	-5.853909000	0.077584000	0.492504000
1	-5.796669000	-0.740439000	1.226051000
1	-5.751343000	1.008693000	1.069640000
6	-7.220624000	0.052416000	-0.184704000
1	-7.322149000	-0.876468000	-0.765724000
1	-7.280572000	0.873129000	-0.915063000

### INT84

6	3.735214000	3.877087000	-0.159470000
6	2.345010000	3.272381000	-0.231946000
6	3.292738000	1.165954000	-0.868837000
6	4.643129000	1.659078000	-0.392161000
8	4.790896000	3.079585000	-0.383992000
8	2.274877000	2.005942000	-0.907036000
8	3.884111000	5.046560000	0.071344000
8	3.168313000	0.014428000	-1.233341000
6	1.693598000	3.173679000	1.138246000
1	0.665468000	2.820627000	1.028889000
1	2.221231000	2.466149000	1.783521000
1	1.694387000	4.161433000	1.606815000
1	1.762840000	3.947607000	-0.863802000
6	5.000418000	1.075651000	0.967755000
1	4.975901000	-0.016304000	0.918578000
1	6.006089000	1.400912000	1.246501000
1	4.299816000	1.408766000	1.739218000
1	5.363149000	1.305644000	-1.135532000
83	0.967536000	-1.531577000	-0.572000000
8	-0.657366000	-3.440106000	-1.036734000
6	-1.102237000	-3.186409000	0.095688000
8	-0.604652000	-2.219162000	0.797064000
8	1.471158000	-0.332877000	1.237191000
6	2.036115000	-1.254141000	1.949759000
8	2.215562000	-2.395000000	1.495782000
6	2.421038000	-0.895246000	3.358675000
1	3.199088000	-1.568472000	3.722104000
1	1.536114000	-1.011337000	3.994533000
1	2.744992000	0.145688000	3.429950000
6	-2.225653000	-3.965837000	0.715578000
1	-3.061153000	-3.291483000	0.928947000
1	-2.551430000	-4.762098000	0.045901000
1	-1.895704000	-4.386626000	1.670201000
8	-0.247788000	-0.046741000	-1.220154000

6	-8.386910000	0.163072000	0.792958000
1	-8.326822000	-0.658208000	1.521031000
1	-8.285030000	1.090667000	1.373851000
6	-9.746950000	0.137906000	0.106028000
1	-9.888750000	-0.793263000	-0.455829000
1	-9.846909000	0.968452000	-0.603225000
1	-10.565788000	0.217915000	0.829619000

6	-1.170138000	0.647435000	-0.414071000
1	-1.032267000	0.423520000	0.654025000
1	-0.986947000	1.727697000	-0.542459000
6	-2.602085000	0.333070000	-0.821700000
1	-2.706592000	0.522523000	-1.898218000
1	-2.779283000	-0.741248000	-0.676083000
6	-3.632936000	1.141461000	-0.040916000
1	-3.506737000	0.955245000	1.036233000
1	-3.443765000	2.215727000	-0.186944000
6	-5.072456000	0.828649000	-0.439209000
1	-5.198407000	1.012911000	-1.516194000
1	-5.263908000	-0.244741000	-0.292660000
6	-6.108552000	1.636483000	0.336189000
1	-5.983376000	1.450717000	1.413413000
1	-5.916012000	2.709928000	0.190391000
6	-7.546771000	1.324001000	-0.065654000
1	-7.672015000	1.509830000	-1.142824000
1	-7.740485000	0.250662000	0.079576000
6	-8.585130000	2.131395000	0.707649000
1	-8.461769000	1.943124000	1.783530000
1	-8.389606000	3.203453000	0.563648000
6	-10.017311000	1.814137000	0.294571000
1	-10.177277000	2.025216000	-0.769683000
1	-10.741920000	2.406688000	0.864012000
1	-10.250770000	0.755138000	0.458576000

ET<sub>INT84→INT85</sub>

6	-1.065620000	3.468103000	0.018522000
6	-0.049537000	3.349375000	1.143372000
6	1.299109000	1.956469000	-0.309817000
6	0.597761000	2.614681000	-1.486325000
8	-0.751639000	3.001173000	-1.195384000
8	1.067434000	2.488094000	0.908024000
8	-2.147670000	3.951937000	0.230788000
8	2.484490000	1.542473000	-0.519064000
6	0.452027000	4.719065000	1.579281000
1	1.113810000	4.603471000	2.441823000
1	1.010028000	5.217616000	0.781380000
1	-0.399491000	5.344829000	1.858959000
1	-0.605473000	2.906285000	1.976146000
6	1.387903000	3.801916000	-2.011023000
1	2.380591000	3.468251000	-2.322423000
1	0.866082000	4.237000000	-2.867965000
1	1.510566000	4.577460000	-1.248766000
1	0.506948000	1.853899000	-2.262253000
83	2.345582000	-0.774152000	-0.334160000
8	1.191981000	-1.776924000	-2.335289000
6	0.693951000	-2.588682000	-1.531201000
8	0.938781000	-2.493390000	-0.266342000
8	2.036790000	-0.723955000	1.835158000
6	2.855756000	-1.658858000	2.209953000
8	3.538241000	-2.274950000	1.377070000
6	2.916364000	-1.947555000	3.681669000
1	3.713424000	-2.659965000	3.896224000
1	1.955561000	-2.362428000	4.003863000
1	3.072807000	-1.018580000	4.237202000
6	-0.207495000	-3.704323000	-1.974157000

INT85

6	-3.631031000	-2.618218000	0.730395000
6	-3.368596000	-1.793499000	-0.524118000
6	-1.089050000	-1.693326000	0.143755000
6	-1.262327000	-2.976352000	0.961676000
8	-2.600165000	-3.063807000	1.464539000
8	-2.000237000	-1.708708000	-0.936032000
8	-4.760866000	-2.820692000	1.096518000
8	0.141303000	-1.656434000	-0.541757000
6	-4.161845000	-2.334442000	-1.699097000
1	-4.044719000	-1.672155000	-2.561839000
1	-3.811067000	-3.332792000	-1.979555000
1	-5.218087000	-2.392469000	-1.428367000
1	-3.729115000	-0.789110000	-0.268681000
6	-0.941340000	-4.231780000	0.172648000
1	0.116242000	-4.268496000	-0.101837000
1	-1.181034000	-5.111948000	0.776060000
1	-1.529342000	-4.262272000	-0.749662000
1	-0.641694000	-2.906457000	1.859140000
83	-1.024537000	1.048432000	-0.393919000
8	1.071007000	1.568775000	0.857748000
6	0.320479000	2.160626000	1.661013000
8	-0.947481000	2.212062000	1.430490000
8	-3.184222000	1.377242000	-0.195283000
6	-3.263392000	2.590845000	-0.647542000
8	-2.239313000	3.187965000	-1.020020000
6	-4.625267000	3.216647000	-0.677675000
1	-4.587781000	4.186247000	-1.174853000
1	-4.979169000	3.342429000	0.350861000
1	-5.331394000	2.552664000	-1.184243000
6	0.823863000	2.815541000	2.909525000

1	0.167250000	-4.656624000	-1.587995000	1	0.454506000	2.255130000	3.774745000
1	-1.204722000	-3.551451000	-1.548328000	1	1.913794000	2.830991000	2.919682000
1	-0.272391000	-3.734105000	-3.062093000	1	0.423954000	3.830329000	2.983290000
8	0.479334000	0.357942000	-0.289966000	8	-1.270202000	-0.583847000	0.914770000
6	-0.629266000	0.023190000	0.536949000	6	1.306656000	-1.645921000	0.284416000
1	-0.417204000	-0.932071000	1.027429000	1	1.155528000	-0.968861000	1.132663000
1	-0.702017000	0.771926000	1.337009000	1	1.493377000	-2.656918000	0.675625000
6	-1.917075000	-0.065236000	-0.264450000	6	2.479482000	-1.190712000	-0.559693000
1	-2.083893000	0.876552000	-0.801028000	1	2.249265000	-0.203285000	-0.980008000
1	-1.798495000	-0.841806000	-1.032564000	1	2.600676000	-1.878612000	-1.406780000
6	-3.121829000	-0.381426000	0.616745000	6	3.771070000	-1.105685000	0.246986000
1	-2.946900000	-1.322672000	1.159140000	1	3.633414000	-0.385171000	1.065421000
1	-3.226997000	0.398613000	1.385404000	1	3.980539000	-2.077336000	0.718803000
6	-4.425483000	-0.484470000	-0.169366000	6	4.970825000	-0.688613000	-0.598328000
1	-4.598630000	0.460048000	-0.704857000	1	5.107673000	-1.410637000	-1.416774000
1	-4.322336000	-1.258649000	-0.944339000	1	4.756505000	0.277579000	-1.078076000
6	-5.636282000	-0.801176000	0.702625000	6	6.266169000	-0.578459000	0.199818000
1	-5.463398000	-1.747141000	1.237451000	1	6.130479000	0.148616000	1.014093000
1	-5.736768000	-0.028276000	1.478965000	1	6.477680000	-1.542321000	0.686406000
6	-6.940092000	-0.897044000	-0.083666000	6	7.465775000	-0.168193000	-0.648713000
1	-7.113763000	0.049872000	-0.616082000	1	7.253216000	0.793666000	-1.138893000
1	-6.839947000	-1.667481000	-0.862939000	1	7.603095000	-0.897147000	-1.461285000
6	-8.153311000	-1.215412000	0.784923000	6	8.762920000	-0.051192000	0.146197000
1	-7.979617000	-2.161941000	1.316188000	1	8.626227000	0.680107000	0.955294000
1	-8.252860000	-0.445404000	1.562979000	1	8.973367000	-1.011349000	0.638168000
6	-9.449835000	-1.307108000	-0.010650000	6	9.954319000	0.354227000	-0.713137000
1	-9.664139000	-0.363491000	-0.526813000	1	10.133983000	-0.377881000	-1.509652000
1	-10.304388000	-1.534067000	0.636369000	1	10.871690000	0.431960000	-0.119297000
1	-9.391144000	-2.093360000	-0.773008000	1	9.783918000	1.326219000	-1.191685000

### ET<sub>INT85→86</sub>

6	0.515555000	3.394616000	-0.047764000
6	1.218649000	2.356606000	-0.928477000
6	0.019589000	0.739508000	1.270125000
6	0.841150000	1.887860000	1.819869000
8	0.399192000	3.124714000	1.275992000
8	0.753024000	1.076382000	-0.621234000
8	0.101934000	4.447857000	-0.456652000
8	-1.258237000	1.035588000	1.179269000
6	1.035233000	2.685874000	-2.399537000
1	1.614736000	1.977556000	-2.998752000
1	-0.021783000	2.605719000	-2.669422000
1	1.369554000	3.703185000	-2.618961000
1	2.292014000	2.461605000	-0.676834000
6	0.679288000	1.986322000	3.327133000
1	0.997188000	1.052335000	3.799817000
1	1.296335000	2.804891000	3.707589000
1	-0.365007000	2.185677000	3.583409000
1	1.886982000	1.689853000	1.564988000
83	1.821584000	-0.899787000	-0.471048000
8	3.769664000	-2.391481000	-0.581773000
6	3.524552000	-2.741067000	0.599596000
8	2.550404000	-2.214938000	1.239515000
8	3.446189000	0.334183000	0.335605000
6	3.986301000	0.626792000	-0.800313000
8	3.435820000	0.243106000	-1.854167000
6	5.275326000	1.386011000	-0.799533000

### Aducto 86

6	0.823336000	2.155010000	-2.326928000
6	1.757790000	0.991310000	-1.971978000
6	-0.239856000	1.661692000	0.669263000
6	0.651819000	2.718774000	0.040718000
8	0.328539000	2.927016000	-1.324690000
8	1.088871000	0.178830000	-1.034504000
8	0.516028000	2.437640000	-3.454883000
8	-1.482308000	1.723393000	0.239209000
6	2.130748000	0.227726000	-3.229846000
1	2.870032000	-0.536902000	-2.979304000
1	1.242414000	-0.246091000	-3.656194000
1	2.554208000	0.900303000	-3.980618000
1	2.671349000	1.428091000	-1.534884000
6	0.438192000	4.051199000	0.745858000
1	0.649016000	3.955126000	1.815612000
1	1.111019000	4.799902000	0.318802000
1	-0.593072000	4.389059000	0.610089000
1	1.685149000	2.389507000	0.172686000
83	1.949293000	-0.817163000	0.558216000
8	3.959426000	-0.690244000	2.103391000
6	4.122024000	0.450365000	1.641327000
8	3.307189000	0.914529000	0.745552000
8	3.573205000	-1.541383000	-0.721156000
6	3.069758000	-2.679590000	-1.080373000
8	1.942240000	-3.020657000	-0.680817000
6	3.888668000	-3.530425000	-2.004271000



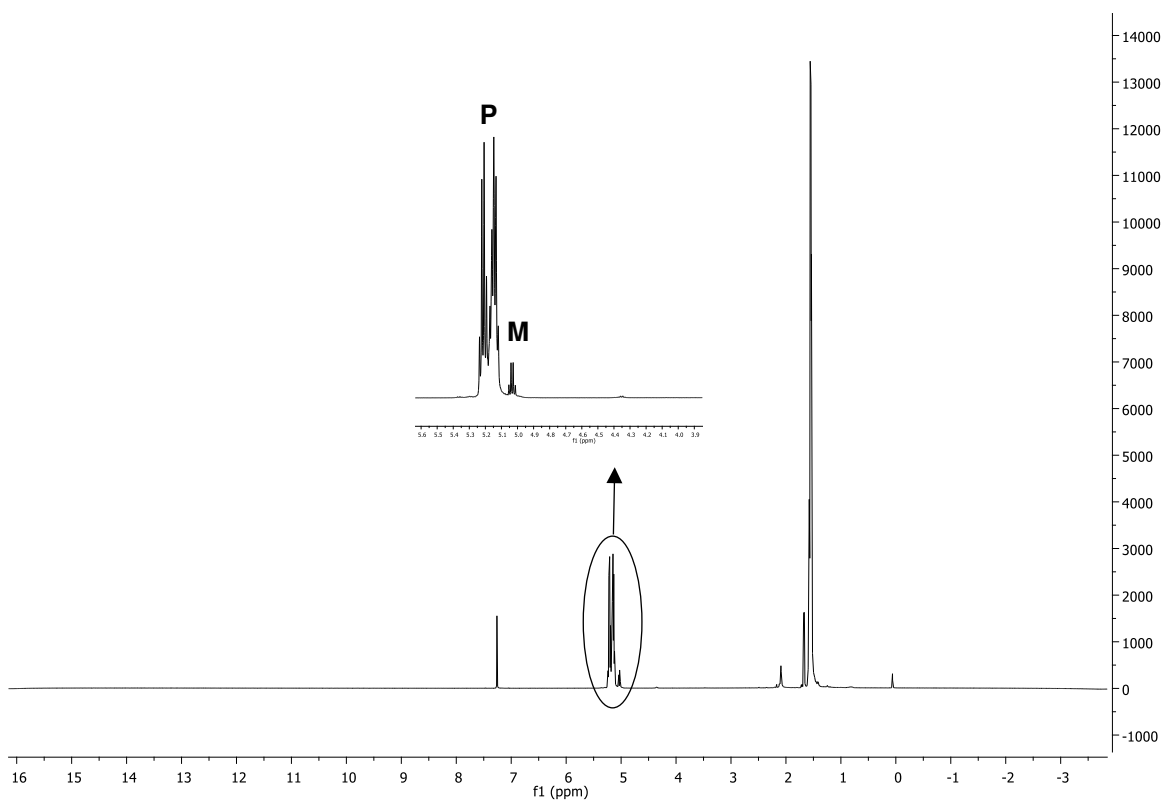
1	5.422827000	1.882369000	-1.759498000	1	3.516508000	-4.555559000	-2.004196000
1	6.090427000	0.669865000	-0.646159000	1	4.942287000	-3.498296000	-1.717400000
1	5.300290000	2.105830000	0.021246000	1	3.807368000	-3.123447000	-3.018713000
6	4.365295000	-3.769675000	1.300493000	6	5.250232000	1.343401000	2.065363000
1	4.955608000	-3.273539000	2.078342000	1	5.933154000	1.478604000	1.220131000
1	3.722762000	-4.501379000	1.797584000	1	4.865344000	2.330787000	2.335429000
1	5.035882000	-4.263467000	0.596158000	1	5.789200000	0.902037000	2.903995000
8	0.421537000	-0.453190000	1.299437000	8	0.140113000	0.895132000	1.546676000
6	-2.138879000	0.007548000	0.697400000	6	-2.402089000	0.753559000	0.772128000
1	-1.827275000	-0.251414000	-0.321169000	1	-2.029770000	-0.246704000	0.525026000
1	-2.031240000	-0.878659000	1.330675000	1	-2.420464000	0.846700000	1.863275000
6	-3.546631000	0.560214000	0.725176000	6	-3.756390000	1.015045000	0.152115000
1	-3.584953000	1.470510000	0.113883000	1	-3.663285000	0.960998000	-0.939797000
1	-3.791012000	0.859577000	1.752594000	1	-4.068933000	2.039603000	0.391753000
6	-4.566057000	-0.457049000	0.220636000	6	-4.805080000	0.019468000	0.640204000
1	-4.309218000	-0.757599000	-0.805780000	1	-4.475194000	-1.004113000	0.409793000
1	-4.507471000	-1.370950000	0.829945000	1	-4.885454000	0.074866000	1.735842000
6	-5.996591000	0.073183000	0.245756000	6	-6.179902000	0.254858000	0.021746000
1	-6.253096000	0.376083000	1.271393000	1	-6.511122000	1.278270000	0.250754000
1	-6.055837000	0.986297000	-0.364059000	1	-6.098548000	0.200084000	-1.073511000
6	-7.023254000	-0.937981000	-0.254776000	6	-7.234236000	-0.737883000	0.501289000
1	-6.765390000	-1.241201000	-1.280387000	1	-6.899661000	-1.761117000	0.274880000
1	-6.961917000	-1.851305000	0.355534000	1	-7.316092000	-0.681435000	1.596983000
6	-8.454431000	-0.410354000	-0.230081000	6	-8.608556000	-0.508269000	-0.119719000
1	-8.516860000	0.502220000	-0.841323000	1	-8.526934000	-0.564187000	-1.215423000
1	-8.712680000	-0.105460000	0.795006000	1	-8.944604000	0.514684000	0.106374000
6	-9.483320000	-1.420923000	-0.728337000	6	-9.664178000	-1.501424000	0.357249000
1	-9.224462000	-1.725698000	-1.752179000	1	-9.327755000	-2.522972000	0.130738000
1	-9.421141000	-2.331742000	-0.116208000	1	-9.745384000	-1.444912000	1.451978000
6	-10.908982000	-0.883437000	-0.700844000	6	-11.032743000	-1.263870000	-0.269477000
1	-11.205514000	-0.601191000	0.316566000	1	-11.407933000	-0.261334000	-0.031063000
1	-11.626879000	-1.627852000	-1.062315000	1	-11.771096000	-1.989567000	0.088854000
1	-11.007351000	0.008160000	-1.331773000	1	-10.986715000	-1.347153000	-1.362004000

## Aducto 87

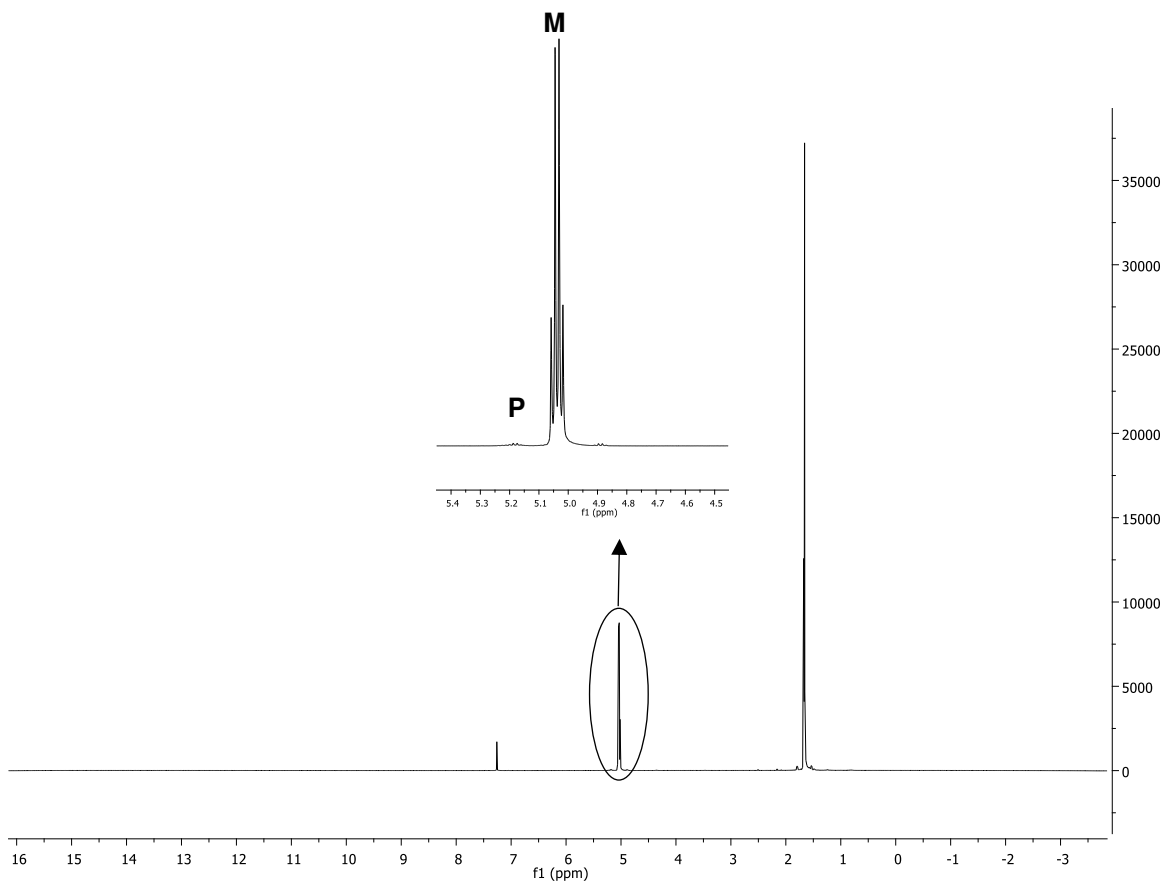
6	-1.141875000	-1.694407000	-0.176826000
6	-2.474963000	-1.972237000	-0.851027000
6	1.788771000	-1.998452000	-0.324074000
6	0.834239000	-2.579240000	0.714122000
8	-0.440366000	-2.784686000	0.106319000
8	-3.080148000	-0.789981000	-1.245021000
8	-0.765520000	-0.568620000	0.117953000
8	2.926226000	-1.628352000	0.268175000
6	-2.293378000	-2.882019000	-2.063285000
1	-3.268712000	-3.029129000	-2.534124000
1	-1.623016000	-2.412909000	-2.789514000
1	-1.881806000	-3.852774000	-1.773440000
1	-3.078310000	-2.497032000	-0.088086000
6	1.309211000	-3.926179000	1.227054000
1	2.287240000	-3.816555000	1.702174000
1	0.599548000	-4.317890000	1.960969000
1	1.391390000	-4.642019000	0.403569000
1	0.734175000	-1.856516000	1.529934000
83	-2.877206000	0.916589000	-0.105633000
8	-3.277362000	1.716746000	2.324487000
6	-3.370196000	0.505845000	2.576091000
8	-3.215394000	-0.383156000	1.647607000

8	-5.073784000	1.037779000	-0.046767000
6	-5.260532000	1.545004000	-1.217546000
8	-4.287034000	1.818270000	-1.947487000
6	-6.677566000	1.772087000	-1.655278000
1	-6.704015000	2.371375000	-2.565921000
1	-7.243643000	2.258019000	-0.856249000
1	-7.146005000	0.800667000	-1.846053000
6	-3.688352000	-0.007165000	3.952803000
1	-4.724234000	-0.363250000	3.963266000
1	-3.046975000	-0.856900000	4.200922000
1	-3.575496000	0.788639000	4.690000000
8	1.557030000	-1.909175000	-1.503125000
6	3.927814000	-1.069369000	-0.599367000
1	4.171035000	-1.802078000	-1.376686000
1	3.507063000	-0.188090000	-1.095732000
6	5.129902000	-0.721436000	0.250470000
1	5.497099000	-1.631953000	0.742108000
1	4.814547000	-0.037682000	1.049319000
6	6.248134000	-0.083580000	-0.569002000
1	6.543912000	-0.762518000	-1.382092000
1	5.872321000	0.828430000	-1.055001000
6	7.474195000	0.261210000	0.271215000
1	7.174257000	0.927396000	1.093427000
1	7.857008000	-0.653745000	0.746659000
6	8.592264000	0.920790000	-0.529904000
1	8.888616000	0.258147000	-1.356564000
1	8.209777000	1.838836000	-0.999972000
6	9.819480000	1.258151000	0.311095000
1	10.206155000	0.339093000	0.776209000
1	9.521965000	1.914978000	1.142169000
6	10.936582000	1.928134000	-0.483338000
1	11.233376000	1.272550000	-1.314217000
1	10.549964000	2.847128000	-0.946009000
6	12.157456000	2.258900000	0.366402000
1	11.897227000	2.941205000	1.184604000
1	12.943508000	2.737189000	-0.228165000
1	12.583777000	1.353675000	0.815302000

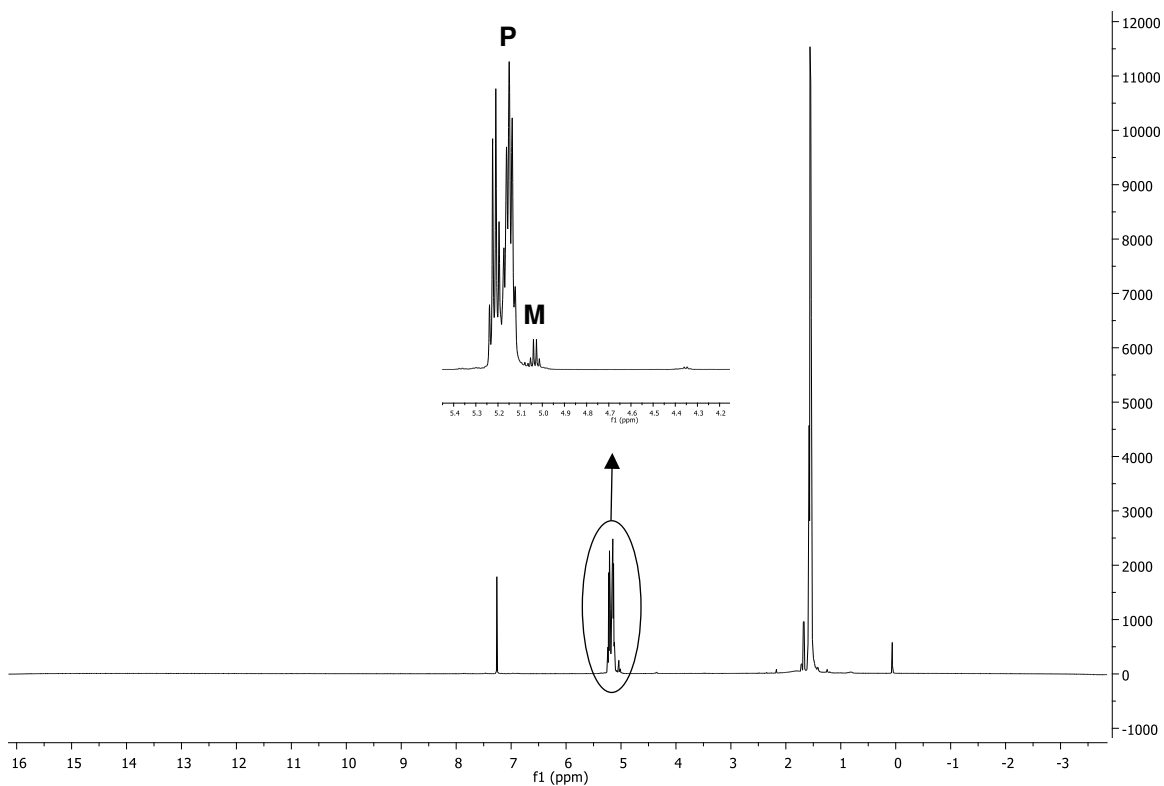
## Apéndice II



**Figura 34.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente del crudo de polimerización de la L-LA. Efecto del 1-octanol con acetato de bismuto como catalizador en la ROP de la L-LA a  $170\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h. (No. 1, **Tabla R9**). **P** = polímero, **M** = monómero.



**Figura 35.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente del crudo de polimerización de la L-LA. Efecto del 1-octanol con citrato de bismuto como catalizador en la ROP de la L-LA a 170 °C por 2h. (No. 3, **Tabla R9**). **P** = polímero, **M** = monómero.



**Figura 36.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente del crudo de polimerización de la L-LA. Efecto del 1-octanol con subsalicilato de bismuto como catalizador en la ROP de la L-LA a  $170\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h. (No. 2, **Tabla R9**). **P** = polímero, **M** = monómero.